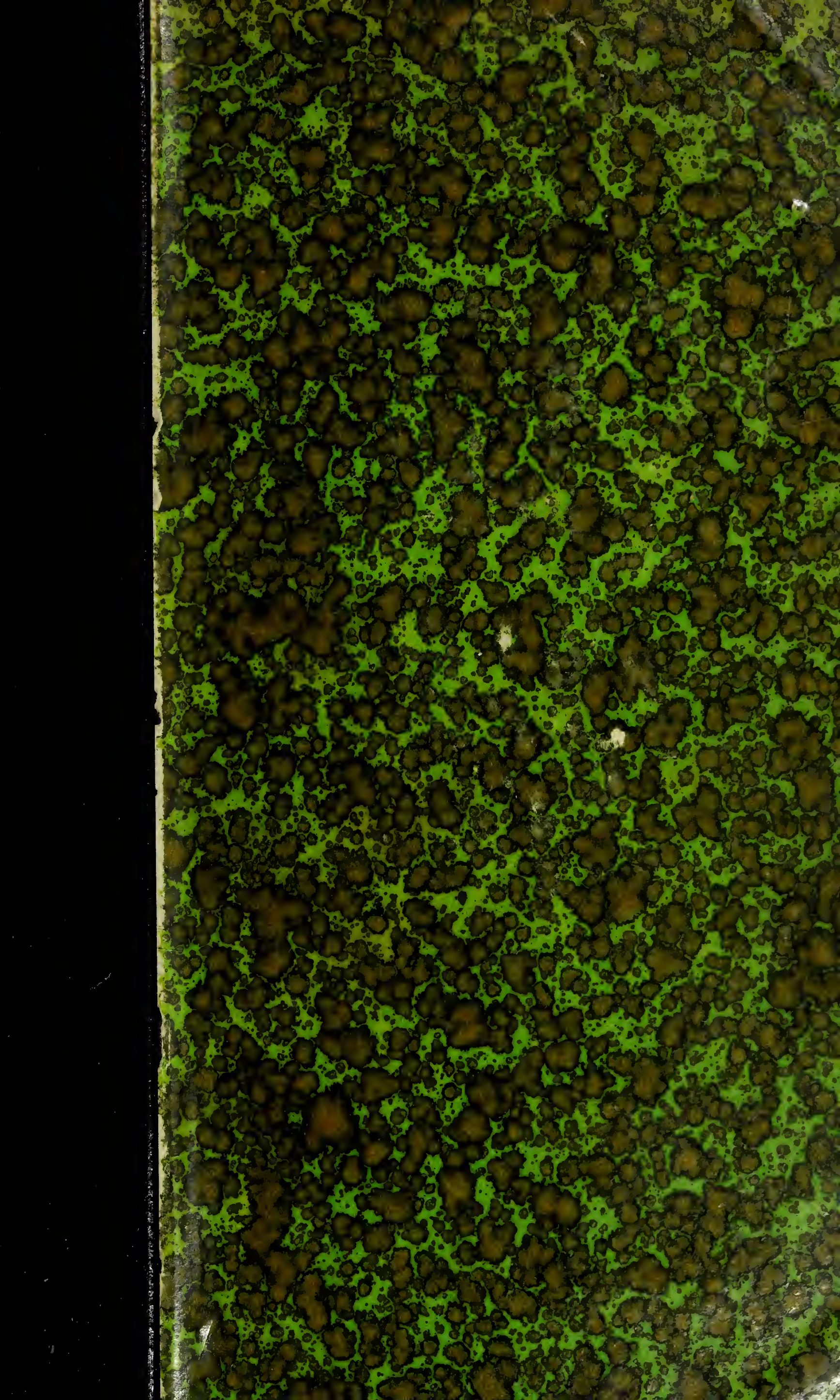






JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

CHEMIE.

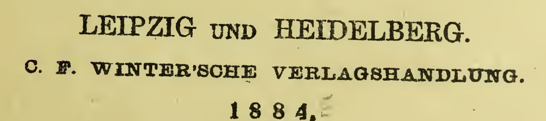
HERAUSGEGEBEN

VON

H. KOPP, A. W. HOFMANN, A. KEKULÉ,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND 225.

MIT EINER FIGURENTAFEL.



LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1884.



Inhaltsanzeige des 225. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN DER CHEMIE.

225. Band.

Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns;

von *Gerhard Krüss*.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen den 3. Mai 1884.)

Die von Berzelius*) in seinen umfangreichen Arbeiten „Ueber die Schwefelsalze“ beschriebenen *Arsenik-* und *Molybdänschwefelsalze* bilden die ersten Repräsentanten jener grofsen Anzahl von Verbindungen, welche unter dem Namen „*Sulfosalze*“ zusammengefafst werden. Berzelius verfolgte bei jenen Arbeiten jedoch, wie er selbst später hervorhebt**), vor Allem den Zweck, „das Vorhandensein einer grofsen Klasse von Salzen zu erweisen, welche, mit Schwefel als Amphid, den bekannten Sauerstoffsalzen vollständig analog sind“. Er beabsichtigte deshalb nur den allgemeinen Charakter dieser Salze zu bestimmen und unterwarf die ungefähr 120 von ihm dargestellten Sulfoverbindungen, wie er sagt (a. a. O.), nur einer äufserst flüchtigen Untersuchung.

*) Swenska Wetenskaps akademiens handlingar 1821, 60 und 1825, 232; Pogg. Ann. 6, 429.

**) Arsberättesse 1826, 193.

Es konnte deshalb eine Wiederholung seiner Versuche, sowie eine Erweiterung unserer Kenntniſs der Sulfoverbindungen nur erwünscht erscheinen, wie Solches zum Theil durch die eingehenden Arbeiten von O. B. Kühn*), R. Schneider**) und L. F. Nilson***) auch schon geschehen ist.

Im Besonderen ist jedoch die Kenntniſs der *Molybdänsulfoverbindungen* bis jetzt eine sehr unvollkommene geblieben, da obengenannte Forscher sich nicht mit dem Studium derselben beschäftigten, und andere Chemiker wie Debray, Bodenstab, Braun in kleineren Mittheilungen über die Molybdänschwefelverbindungen zum Theil sich widersprechende und unrichtige Angaben machten.

Berzelius beschrieb in der oben genannten Abhandlung auſser den Molybdänsulfosalzen auch noch eine neue Schwefelverbindung des Molybdäns, welche er, da sie mehr Schwefel als die bekannten Sulfide MoS_2 und MoS_3 enthielt, „*Ueberschwefelmolybdän*“ nannte; dem Resultat einer *einzigen* unvollkommenen Analyse zufolge glaubte er, dieser Verbindung die Formel MoS_4 beilegen zu dürfen.

Da man bisher keine andere Verbindung des Molybdäns kennen gelernt hat, in welcher das letztere sich achtwerthig verhält, so war die Frage, ob die höchste Werthigkeit dieses Elements durch die Zahl 6 oder durch 8 ausgedrückt wird, bisher noch eine offene. Da ihre Entscheidung vom theoretischen Standpunkt aus sehr wünschenswerth erschien, so nahm ich auf die gütige Veranlassung des Herrn Clemens Zimmermann hin eine eingehende Untersuchung der obigen von Berzelius dargestellten Schwefelverbindung des Molybdäns vor.

---

*) Ann. Chem. Pharm. **84**, 110.

) Journ. f. pr. Chem. I. Reihe : **108, 16; II. Reihe : **2**, 141; **3**, 103; **7**, 214; **8**, 29; **9**, 209; **11**, 89.

***) Ofv. af Vet. Ak. Forh. **1871**, 303; Journ. f. pr. Chem. II. Reihe : **12**, 331; **14**, 1, 145.

Zu gleicher Zeit unterzog ich auch die Angaben über die *Oxysulfo-*, sowie *Sulfomolybdate* einer neuen experimentellen Bearbeitung, wobei sich zeigte, dafs es noch eine ziemliche Anzahl von Molybdänsulfoverbindungen giebt, von deren Existenz man bisher keine Kenntnifs hatte.

Die vorliegende Abhandlung, welche die Resultate dieser Untersuchungen zusammenfafst, zerfällt in drei Theile:

Der erste Abschnitt enthält die Beschreibung von *Oxysulfomolybdaten;* es gelang amorphe, wie auch krystallisirte Salze verschiedener Oxysulfomolybdänsäuren darzustellen.

Im zweiten Abschnitt ist eine einfache Methode zur Darstellung verschiedener *Sulfomolybdate* angegeben; durch dieselbe ist es ermöglicht, diese Verbindungen vollständig rein und schön krystallisirt zu erhalten.

Der dritte Abschnitt endlich theilt die Resultate der Untersuchungen über das oben erwähnte „*Ueberschwefelmolybdän*“ von Berzelius, sowie über einige neue Sulfoverbindungen, in welchen das Molybdän ebenfalls achtwerthig auftritt, mit.

Quantitative Bestimmungsmethoden.

Bei den Analysen der im Folgenden zu beschreibenden Molybdänverbindungen bediente ich mich nachstehender gewichts- und mafsanalytischer Methoden.

Kalium und *Natrium* wurden als Sulfate gewogen. Die Sulfomolybdate wurden zu diesem Zweck direct durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, während die Lösungen der Oxysulfomolybdate zuerst in solche der Sulfomolybdate übergeführt werden mufsten, da durch verdünnte Schwefelsäure aus ihnen nur ein Theil des Molybdäns als MoS_3 gefällt wird, während der andere Theil als Molybdänylsulfat, $MoO_2 . SO_4$, in Lösung bleibt.

Das *Ammoniak* wurde nach Destillation mit Natronlauge titrimetrisch mittelst $^1/_2$, beziehungsweise bei kleinen Mengen von Ammoniak mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure und $^1/_2$, beziehungsweise $^1/_{10}$ normaler Kalilauge bestimmt.

Das *Molybdän* wurde auf folgende Weise ebenfalls mafsanalytisch ermittelt. Die Schwefelverbindungen des Molybdäns wurden durch Salzsäure und Kaliumchlorat in einem Kölbchen oxydirt und die Lösung nach vollständiger Ueberführung des Molybdäns in Molybdänsäure, des Schwefels in Schwefelsäure im Kolben selbst auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die Molybdänsäure wurde dann mittelst Zink in salzsaurer Lösung reducirt und das Molybdän durch Titration mit Permanganatlösung unter Einhaltung der vor Kurzem für dieses Verfahren von O. v. d. Pfordten*) angegebenen Bedingungen ermittelt. Durch die Anwendung dieser Methode war es möglich, in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit viele Molybdänbestimmungen mit genügender Schärfe auszuführen.

Der *Schwefel* wurde durch Bromwasser in alkalischer Lösung zu Schwefelsäure oxydirt und nach dem Ansäuern und Verjagen des freien Broms als schwefelsaures Baryum gefällt und gewogen.

Sollte neben dem Ammoniak auch das *Wasser* bestimmt werden, so bediente ich mich jener Methode, welche im gleichen Fall schon von L. F. Nilson**) und Cl. Zimmermann***) benutzt wurde.

Die zu analysirende Verbindung wird mit Bleichromat nach Art der Elementaranalyse gemischt und geglüht und das gebildete Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr auf-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1925.

) Journ. f. prakt. Chemie **14, 4.

***) Ann. Chem. **204**, 204.

gefangen. Das entweichende Wasser besteht erstens aus demjenigen, welches als Solches in der Substanz enthalten ist, und zweitens aus dem, welches durch Oxydation des Ammoniaks gebildet wird. Da das Ammoniak gesondert durch Destillation bestimmt wird, so kann die ihm entsprechende Menge Wasser in Abzug gebracht werden; die Differenz ergiebt den Wassergehalt der Substanz.

Wenn Molybdänsäure, an und für sich erhitzt, sich auch in geringen Mengen verflüchtigt, so läuft man beim Erhitzen von Molybdaten *bei Gegenwart von Bleichromat* dennoch keine Gefahr, dafs mit dem Wasser auch Molybdänsäure in das Chlorcalciumrohr übergeht. Es beweisen dies folgende Analysen, welche mit reinem molybdänsauren Ammonium ausgeführt wurden.

	Angewandte Menge	Gefunden pC. Wasser	Mittel
1.	1,0659 g	23,26	23,21.
2.	1,9076 g	23,17	

100 Theile $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ sollen bei der Oxydation 23,30 Theile Wasser abgeben.

I. Oxysulfomolybdate.

Die im Folgenden zu beschreibenden Verbindungen bilden Zwischenstufen zwischen den molybdänsauren Salzen und den Sulfomolybdaten, weshalb sie unter dem Namen „*Oxysulfomolybdate*" zusammengefafst werden können.

Mit Ausnahme zweier von Debray und Bodenstab veröffentlichter Notizen, die nur Weniges und zum Theil Unrichtiges über ein Oxysulfomolybdat aussagen, war über Verbindungen, in welchen das Molybdän mit Schwefel und Sauerstoff zugleich verbunden ist, bisher Nichts bekannt. Jene Mittheilungen machten es jedoch wahrscheinlich, dafs Oxysulfomolybdate existenzfähig sind, und es gelang mir in der That, verschiedene solcher Molybdänverbindungen darzustellen.

A. Monosulfomolybdate.

Den Molybdaten der Zusammensetzung nach am nächsten von allen dargestellten Oxysulfomolybdaten steht das Natriumsalz einer Oxysulfomolybdänsäure H_2MoO_3S, welche ich als *Monosulfomolybdänsäure* bezeichnen möchte, denn sie ist eine Molybdänsäure, welche *ein* Atom Schwefel an Stelle eines Sauerstoffatoms enthält. Zugleich füge ich hinzu, dafs ich in analoger Weise die weiter unten zu beschreibenden Salze der Säure $H_2MoO_2S_2$ als *Disulfomolybdate* bezeichnen werde, indem ich bei der Wahl dieser Benennungen dem Vorgang von L. F. Nilson*) folge, welcher die von ihm dargestellten Salze: $K_2As_2S_2O_4 + 2\,H_2O$, $Na_2As_4S_6O_5 + 7\,H_2O$, *Kaliumdisulfarseniat* und *Natriumtrisulfarseniat* benannte.

Natriummonosulfomolybdat.

Das neutrale Salz der Monosulfomolybdänsäure ist auf folgende Weise rein erhalten worden. 5 g durch mehrfache Sublimation gereinigte Molybdänsäure wurden mit 1,227 g wasserfreiem Natriumcarbonat geschmolzen, bis alle Kohlensäure entwichen war und die Schmelze eine gleichmäfsige gelbe Farbe angenommen hatte. Das so entstandene Natriumtrimolybdat, $Na_2Mo_3O_{10}$, wurde nach dem Erkalten fein zerrieben, gebeutelt und unter Schütteln in gerade so viel frisch bereitetes Natriumsulfhydrat von 20 bis 30°, als zu seiner vollständigen Lösung erforderlich war, allmählich eingetragen. Diese Flüssigkeit, hierauf mit circa 250 cbcm absolutem Alkohol versetzt, schied am Boden des Gefäfses ein schweres rothgelbes Oel aus, während sich über dieses eine prächtig goldgelbe Lösung lagerte. Letztere vom Oel getrennt, schied nach wenigen Stunden nicht unbedeutende Mengen eines hellgelben, fein krystallinischen Niederschlags ab, welcher

*) Journ. f. prakt. Chemie [2] **14**, 13.

Natrium, Molybdän, Schwefel und Sauerstoff enthielt und sich bei eingehender Untersuchung unter dem Mikroskop als eine einheitliche Substanz erwies. Das Salz wurde mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, dann wieder mit Aether und Alkohol gewaschen und hierauf im Luftbad bei circa 100° getrocknet, wobei es sehr bald constantes Gewicht annahm.

Die Analysen von auf diese Weise erhaltener Substanz lieferten folgende Resultate :

	Berechnet für Na_2MoO_3S	In 100 Theilen gefunden I.	II.	Mittel
Mo	43,24	42,85	43,47	43,16
S	14,42	14,74	14,28	14,51
Na	20,72	21,04	20,82	20,93
O (Differenz)	21,62	21,37	21,43	21,40
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dieses Salz besitzt also die Zusammensetzung Na_2MoO_3S und ist als *Natriummonosulfomolybdat* zu bezeichnen. Dasselbe ist ziemlich hygroskopisch, im festen Zustand blafsgelb und löst sich leicht in Wasser mit goldgelber Farbe auf. Bemerkenswerth ist, dafs es mit Essigsäure eine grüne Lösung, dagegen, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, *sofort* eine tiefblaue Lösung giebt, während die Salze anderer Molybdänsulfosäuren bei gleicher Behandlung mit Schwefelsäure eine andere Reaction veranlassen, und auch die nicht durch Schwefel substituirten Molybdate sich nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit und nach schwachem Erwärmen blau färben. Nach dieser Reaction scheint die durch concentrirte Schwefelsäure aus dem Natriummonosulfomolybdat in Freiheit gesetzte Monosulfomolybdänsäure, H_2MoO_3S, sofort in ihre Bestandtheile zu zerfallen, und der sich bildende Schwefelwasserstoff das entstandene Molybdänylsulfat zu molybdänsaurem Molybdänoxyd, Mo_3O_8, welches in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich ist, zu reduciren. Erwärmt man die Lösung des Na_2MoO_3S in concentrirter Schwefelsäure einige Zeit, so färbt sie sich grün.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird das Natriummonosulfomolybdat allmählich vollständig in normales Natriumsulfomolybdat, Na_2MoS_4, übergeführt. Charakteristische Niederschläge erzeugen seine Lösungen vor Allem mit löslichen Baryumsalzen, welche beim Zusatz von Na_2MoO_3S einen schönen gelben körnigen Niederschlag absetzen; dieser ist in Wasser, Alkohol, sowie in Aether unlöslich. Zinksalze erzeugen gelblichweifse und Kupfersalze gelbgrüne Niederschläge; diese liefsen sich wie die Baryumverbindung qualitativ als Salze der Monosulfomolybdänsäure charakterisiren. Ihre quantitative Untersuchung wird in Bälde erfolgen.

Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Darstellung des Natriummonosulfomolybdats aufser diesem ein rothgelbes Oel, aus welchem wiederholt, jedoch immer vergeblich, eine einheitliche Substanz zu gewinnen versucht wurde. Das durch Krystallisation des Oels erhaltene fein krystallinische Pulver erwies sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch verschiedener Substanzen, welche durchschnittlich nach quantitativer Analyse etwas mehr Schwefel enthielten, als das Natriummonosulfomolybdat. Es ist dies auch ganz erklärlich, da bei der Bildung von Na_2MoO_3S aus Natriumtrimolybdat und Natriumsulfhydrat Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird;

$$Na_2Mo_3O_{10} + 4\,NaHS = 3\,Na_2MoO_3S + H_2S + H_2O,$$

welcher auf einen Theil des gebildeten Natriummonosulfomolybdats einwirken kann.

B. Disulfomolybdate.

H. Debray*) erhielt im Jahr 1858 „beim Vermischen kalter concentrirter Lösungen von Ammoniumsulfhydrat und molybdänsaurem Ammonium goldgelbe Nadeln, welche Molyb-

*) Compt. rend. 46, 1102 (1858).

dänsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu enthalten scheinen". Eine nähere Aufklärung dieser Reaction folgte nicht. — Ich erhielt auf obige Weise ebenfalls einen Niederschlag, der jedoch zum Theil amorph war, zum Theil aus goldgelben Nadeln bestand. Letztere bildeten sich nur dann *ohne* Beimengung jenes braungelben Niederschlags, welchen ich im folgenden Abschnitt unter dem Namen Ammoniumpyrodisulfomolybdat beschreiben werde, wenn die Versuchsbedingungen so eingerichtet wurden, wie unten mitgetheilt werden soll.

1859 beschrieb L. Bodenstab*) kleine hochrothe Krystalle, welche er beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark mit Ammoniak übersättigte Lösung von (unreiner) Molybdänsäure in verdünnter Salzsäure erhalten hatte. Nach dem Kochen der Lösung dieser rothen Krystalle schied sich beim Erkalten ein rothgelbes, fein krystallinisches Pulver aus, welches er, wie es scheint, für identisch mit den zuerst erhaltenen Krystallen hielt. Die Ergebnisse einer einzigen Analyse bestimmten ihn, für diese die Formel $(NH_4)_2MoO_2S_2$ aufzuztellen; eine Bestätigung dieser Formel zu bringen, sowie die Oxysulfoverbindungen näher zu studiren gelang ihm nicht, da er jene Krystalle ein zweitesmal nicht wieder erhalten konnte.

C. D. Braun**) spricht in seinen chemisch-analytischen Beiträgen" ebenfalls von den hochrothen Krystallen Bodenstab's, welche ein Oxysulfomolybdat repräsentiren. Diese können jedoch, wie aus Abschnitt II. dieser Abhandlung hervorgeht, nur ein Ammoniumsulfomolybdat gewesen sein, während das *gelbe* Pulver Bodenstab's ein Oxysulfomolybdat war.

---

*) Journ. f. prakt. Chemie **78**, 186 (1859).

) Zeitschrift f. analyt. Chemie **6, 86 (1867).

Die mit letzterem identischen gelben Nadeln **Debray**'s können nach meinen Beobachtungen unter den folgenden Bedingungen *rein* erhalten werden.

I. *Ammoniumdisulfomolybdat.*

5 g molybdänsaures Ammonium, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4 H_2O$, werden in 15 cbcm Wasser aufgelöst und 25 cbcm Ammoniak vom spec. Gewicht 0,96 zugesetzt; hierauf wird in die Flüssigkeit, welche, um eine gute Ausbeute zu erhalten, auf circa 6^0 abgekühlt werden mufs, Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 15 bis 20 Minuten fallen in grofser Menge schöne goldgelbe Nadeln aus, welche zuerst mit kaltem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und endlich im Vacuum getrocknet werden.

Die Analysen verschiedener gesondert dargestellten Proben ergaben folgende Resultate :

In hundert Theilen

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Mo	42,39	42,03	42,19	41,90	42,13
S	28,03	28,01	27,84	27,93	27,95
NH_4	15,56	15,73	15,68	15,76	15,68
O (Differenz)	14,02	14,23	14,29	14,41	14,24
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus den erhaltenen Procentzahlen ergiebt sich folgendes Atomverhältnifs für die einzelnen Elemente :

			Abgerundet
Mo	0,439	1,00	1
S	0,874	1,99	2
NH_4	0,871	1,98	2
O	0,89	2,03	2.

Hiernach entspricht die Zusammensetzung dieser Verbindung entweder der Formel $(NH_4)_2MoO_2S_2$ oder $(NH_4)_2Mo(OH)_2S_2$.

	Berechnet für		Gefunden
	$(NH_4)_2MoO_2S_2$	$(NH_4)_2Mo(OH)_2S_2$	Mittel
Mo	42,11	41,74	42,13
S	28,07	27,83	27,95
NH_4	15,78	15,65	15,68
O	14,04	13,91	14,24
H	—	0,87	—
	100,00	100,00	100,00.

Dem Salz $(NH_4)_2MoO_2S_2$ würde als Säureanhydrid das hypothetische Oxysulfid MoO_2S entsprechen, während sich das Salz $(NH_4)_2Mo(OH)_2S_2$ von einem ebenfalls hypothetischen MoOS ableitet. Letzteres wäre also ein Reductionsproduct, welches sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines molybdänsauren Salzes gebildet hätte. Um zu entscheiden, welche Formel die richtige ist, wurde die Substanz mit Bleichromat oxydirt. 1 Mol. $(NH_4)_2MoO_2S_2$ mufste hierbei 4 Mol. Wasser, 1 Mol. $(NH_4)_2Mo(OH)_2S_2$ dagegen 5 Mol. Wasser abgeben.

In hundert Theilen :

	Berechnet für		Gefunden		
	$(NH_4)_2MoO_2S_2$	$(NH_4)_2Mo(OH)_2S_2$	I.	II.	Mittel
H_2O	31,58	39,13	31,64	31,50	31,57.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dafs den goldgelben Krystallen Debray's die Formel $(NH_4)_2MoO_2S_2$ zukommt. Dieses Oxysulfosalz steht also seiner Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen dem molybdänsauren Ammonium $(NH_4)_2MoO_4$ und dem Ammoniumsulfomolybdat $(NH_4)_2MoS_4$ und ist als das Salz einer Säure $H_2MoO_2S_2$ zu betrachten, welche nach der oben schon erwähnten Bezeichnungsweise mit dem Namen *Disulfomolybdänsäure* belegt werden mufs.

Versuche, von dem Salz $(NH_4)_2MoO_2S_2$ durch Zersetzung vermittelst Säuren zu einem Oxysulfid MoO_2S zu gelangen, analog der Bildung von MoS_3 aus $(NH_4)_2MoS_4$, führten zu einem negativen Resultat. Zu einer Lösung von Ammoniumdisulfomolybdat wurde, während ein starker Luftstrom durch

dieselbe gesaugt wurde, tropfenweise sehr verdünnte Salzsäure hinzugesetzt, der entstandene Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei 100° im Stickstoffstrom getrocknet. Die quantitative Analyse ergab, dafs diese Schwefelverbindung *reines* MoS_3 war. Da das Filtrat bei dieser Zersetzung des $(NH_4)_2MoO_2S_2$ durch Säuren keinen Schwefel enthält, wohl aber Molybdänsäure, kann der hierbei stattfindende Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$3\,(NH_4)_2MoO_2S_2 + 4\,HCl = 2\,MoS_3 + (NH_4)_2MoO_4 + 4\,NH_4Cl + 2\,H_2O.$$

Ein Ueberschufs von Salzsäure verwandelt das im Filtrat befindliche Ammoniummonomolybdat in Polymolybdat.

Das *Ammoniumdisulfomolybdat* ist in Wasser mit *goldgelber* Farbe ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Es ist deshalb nicht richtig, wenn C. D. Braun *) sagt „die rothen Lösungen, welche durch Behandeln von molybdänsaurem Ammonium mit Schwefelwasserstoff erhalten werden, scheinen aus solchen von Oxysulfosalzen zu bestehen,“ wobei er sich auf die Arbeit von Bodenstab stützt. *Alle Oxysulfomolybdate,* welche ich darstellen konnte, *zeigen selbst in ihren concentrirtesten Lösungen eine goldgelbe Farbe, während die Sulfomolybdate mit rother Farbe in Wasser löslich sind.*

Bei längerem Liegen an der Luft färben sich die Krystalle von $(NH_4)_2MoO_2S_2$ rothgelb; ebenso beginnen die Lösungen derselben bei längerem Stehen sich zu zersetzen, indem sich aus ihnen lachsfarbene Flocken abscheiden.

Herr Prof. K. Haushofer, welcher die Güte hatte die Krystallmessungen der *Oxysulfo-* sowie *Sulfomolybdate* auszuführen, theilt über das Ammoniumdisulfomolybdat Folgendes mit :

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chemie **6**, 89.

„$(NH_4)_2MoO_2S_2$ bildet mikroskopische Krystalle von *monoklinem* Habitus und prismatischem oder tafelförmigem Bau. Zwei Flächen der prismatischen Zone stehen rechtwinkelig auf einander; auf einer derselben liegen die Auslöschungsrichtungen parallel zur Prismenaxe, auf der anderen schneiden sie die Prismenaxe unter circa 40°.“

2) *Kaliumdisulfomolybdat.*

Ein der beschriebenen Ammoniumverbindung entsprechendes Kaliumsalz wurde durch Behandeln einer concentrirten Lösung von molybdänsaurem Kalium, welche mit etwas verdünnter Kalilauge versetzt worden war, mittelst Schwefelwasserstoff bei circa 6° erhalten. Nach kurzem Einleiten fällt eine geringe Menge von Kaliumdisulfomolybdat aus. Da dasselbe in Wasser, sowie in einer verdünnten Lösung von Kaliumsulfhydrat sehr leicht löslich ist, war die Ausbeute eine so geringe, dafs nur für eine Molybdänbestimmung Material beschafft werden konnte.

	Berechnet für $K_2MoO_2S_2$	Gefunden
Mo	35,53	35,11.

Eine sehr gute Ausbeute an Kaliumdisulfomolybdat erhält man nach dem folgenden Verfahren.

5 g reine Molybdänsäure werden mit 1,6 g neutralem Kaliumcarbonat kurze Zeit geschmolzen und das erkaltete Kaliumtrimolybdat, $K_2Mo_3O_{10}$, fein zerrieben, gebeutelt und unter Schütteln in frisch bereitetes Kaliumsulfhydrat allmählich eingetragen; zur vollständigen Lösung des $K_2Mo_3O_{10}$ wird die Flüssigkeit eventuell auf 30 bis 40° erwärmt. Die schnell wieder erkaltete Lösung wird hierauf mit circa 250 cbcm absolutem Alkohol versetzt. Es scheidet sich sofort ein schweres rothes Oel ab, während die überstehende gelbe Flüssigkeit, welche vom Oel getrennt wird, prächtige goldgelbe Nadeln in grofser Menge absetzt. Diese wurden mit Alkohol,

Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol gewaschen und hierauf, da sie sehr hygroskopisch sind, in einem über Chlorcalcium und Schwefelsäure getrockneten Luftstrom von 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Ihre Analyse führte bei verschiedenen gesondert dargestellten Substanzen zu folgenden Resultaten:

	Berechnet für $K_2MoO_2S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Mo	35.53	34,95	35,56
S	23,69	22,91	23,51
K	28,94	28,46	29,09
O (Differenz)	11,84	13,68	11,84
	100,00	100,00	100,00.

Die unter I. aufgeführte Substanz war auf gewöhnliche Weise im Luftbad bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet worden, während die mit II. bezeichnete Analyse von einer Substanz stammt, welche auf oben beschriebene Weise zur Trockne gebracht war.

Vergleicht man die zuletzt beschriebene Darstellungsmethode des Kaliumdisulfomolybdats mit derjenigen, welche für das Natriummonosulfomolybdat angegeben wurde, so ersieht man, dafs sie jener vollständig analog ist; es konnte deshalb zuerst Wunder nehmen, dafs sich in dem einen Fall ein Monosulfomolybdat, im anderen ein Disulfomolybdat bildet. Da aber nach wiederholten Versuchen sich diese Thatsache als richtig erwies, so haben wir den Grund dieser Erscheinung wohl am einfachsten in dem Einflufs der verschiedenen Basen auf die Bildung von Oxysulfosäuren zu suchen.

Eine analoge Beobachtung können wir bei den Kalium- und Natriumsulfosalzen des Kupfers, Palladiums und Platins machen. Die Schwefelverbindungen dieser Elemente, bei Rothglühhitze in einem schmelzenden Gemenge von Kalium- beziehungsweise Natriumcarbonat und Schwefel gelöst, scheiden sich nach Schneider (a. a. O.) als Sulfosalze verschiedener

Zusammensetzung wieder ab, je nachdem sie Kalium oder Natrium enthalten. So bilden sich:

$$\text{beim Kupfer}\begin{cases}\left.K_2S, Cu_2S, Cu_2S, Cu_2S\right\}Cu_2S_2 = K_2Cu_8S_6 \\ \left.Na_2S, Na_2S, Cu_2S, Cu_2S\right\}Cu_2S_2 = Na_4Cu_8S_6\end{cases};$$

$$\text{beim Palladium}\begin{cases}\left.K_2S, Pd_2S\right\}PdS_2 = K_2Pd_3S_4 \\ Na_2S, PdS_2 = Na_2PdS_3\end{cases}\text{ und}$$

$$\text{beim Platin}\begin{cases}\left.K_2S, PtS, PtS, PtS\right\}PtS_2 = K_2Pt_4S_6 \\ \left.Na_2S, Na_2S, PtS, PtS\right\}PtS_2 = Na_4Pt_3S_6\end{cases}.$$

Das Kaliumdisulfomolybdat krystallisirt, je nachdem es aus alkoholischer oder aus wässeriger Lösung ausgeschieden wird, in stängeligen, sternförmigen Aggregaten, beziehungsweise in mikroskopischen Krystallen von prismatischem Bau und *monoklinem* Habitus, welche dieselbe Farbe wie das Ammoniumdisulfomolybdat besitzen; auch ihre wässerigen Lösungen sind der Farbe nach nicht von denen des entsprechenden Ammoniumsalzes zu unterscheiden. Mit Essigsäure versetzt wird die goldgelbe Lösung des $K_2MoO_2S_2$, wie die des $(NH_4)_2MoO_2S_2$ in eine rothgelbe verwandelt, welche Farbe sich auch beim Kochen nicht verändert, wobei zu gleicher Zeit auch kein MoS_3 gefällt wird. Läfst man die Lösung jedoch ungefähr 12 Stunden stehen, so fällt allmählich aller Schwefel als Molybdäntrisulfid nieder. Versetzt man Kaliumdisulfomolybdat mit Salzsäure, so erfolgt letzteres sofort. Bringt man jedoch zu Krystallen von Kalium- oder Ammoniumdisulfomolybdat kalte concentrirte Schwefelsäure, so färben sie sich zuerst dunkel und lösen sich dann bei allmählichem Erwärmen zu einer braungelben Flüssigkeit, welche sich nach und nach grün färbt.

Ein *Natriumdisulfomolybdat* nach der ersten zur Darstellung des Kaliumdisulfomolybdats angegebenen Methode in *fester* Form zu erhalten, gelang nicht, da dasselbe noch leichter in Wasser löslich zu sein scheint, als die Kaliumverbindung; nach der zweiten Methode bildet sich, wie oben

beschrieben, Natriummonosulfomolybdat. Einem $Na_2MoO_2S_2$ entsprechende Lösungen konnten allerdings ganz von der Farbe des Ammoniumdisulfomolybdats erhalten werden; auch wurde aus diesen nach Zusatz von Essigsäure und längerem Stehen ein Theil des Molybdäns als Molybdäntrisulfid gefällt — *eine für die Disulfo-, zum Unterschiede von den Monosulfomolybdaten charakteristische Reaction.*

Eine concentrirte wässerige Lösung von Ammonium- oder Kaliumdisulfomolybdat giebt mit den Salzen der alkalischen Erden zum Unterschied von den unten zu beschreibenden normalen und basischen Sulfomolybdaten keine Niederschläge, oder wie mit Baryumsalzen nur eine geringe Menge eines Niederschlags. Dagegen werden Salze von Elementen der Schwefelammonium- und Schwefelwasserstoffgruppe als schwere Niederschläge von wechselnder Farbe, rothbraun bis braunviolett, gefällt. Diese sind meist sehr unbeständig, mit Ausnahme eines rothbraunen Niederschlags, welcher erhalten wird, wenn man Zinkchlorid mit der Lösung eines Disulfomolybdats versetzt, wobei sich die Flüssigkeit vollständig entfärbt. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge soll gelegentlich festgestellt werden.

Was die Bildungsweise der Disulfomolybdate anbetrifft, so verdient die Annahme, dafs sie Verbindungen basischer Sulfide mit dem Oxysulfid MoO_2S sind, wohl mehr Berechtigung, als die, dafs in ihnen ein Oxysulfid $MoOS_2$ mit basischen Oxyden verbunden ist. Es sprechen hierfür dieselben Gründe, welche für die analoge Annahme in's Gewicht fallen, dafs nämlich auch die Monosulfomolybdate ein basisches Sulfid enthalten. Dafs ein Solches in den Monosulfomolybdaten einerseits mit einer reinen Sauerstoffverbindung, in den Disulfomolybdaten andererseits mit einem Oxysulfid in Verbindung tritt, würde zu gleicher Zeit das so verschiedene Verhalten der Mono- und Di-sulfomolybdate im Besonderen gegen

Essigsäure und gegen concentrirte Schwefelsäure am Besten erklären.

C. Primäre Pyrodisulfomolybdate.

Um zu entscheiden, ob das Molybdän als Oxysulfid nicht noch andere Verbindungen, als die vorher beschriebenen, vielleicht solche analog den amorphen Oxysulfosalzen des Urans zu bilden im Stande ist, bediente ich mich jener Methode, welche Cl. Zimmermann*) zur Synthese des sogenannten Uranroths anwandte, nämlich der Einwirkung von Sulfhydraten auf die entsprechenden Sauerstoffsalze des Molybdäns in der Wärme.

1) *Primäres Ammoniumpyrodisulfomolybdat.*

Versetzt man eine concentrirte Lösung von molybdänsaurem Ammonium ,$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, bei circa 90° unter Schütteln tropfenweise mit Ammoniumsulfhydrat, so bildet sich nach einiger Zeit ein fein vertheilter rothgelber Niederschlag, welcher auf Zusatz von Chlorammonium beim Erkalten der Flüssigkeit sich zu Flocken zusammenballt und dann gut filtrirt werden kann. Derselbe wurde mit kaltem Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Chlorammoniums, dann mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei 40° getrocknet, wodurch sich die Masse zu rothbraunen harten Klümpchen zusammenballte, die nur schwer im Achatmörser zerrieben werden konnten. Das erhaltene Pulver wurde nochmals mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Die Analysen verschiedener Proben gaben nachstehende Resultate :

In hundert Theilen :

	I.	II.
Mo	47,70	48,18
S	26,20	25,86
NH_4	4,71	4,54
H_2O	5,25	5,59
O (a. d. Differenz)	16,14	15,83
	100,00	100,00.

*) Ann. Chem. **204**, 204.

Hieraus folgte, dafs ein Körper von constanter Zusammensetzung vorlag.

Die Substanz wurde hierauf bei verschiedenen höher liegenden Temperaturen im Stickstoffstrom getrocknet, da sie sich beim Erhitzen an der Luft zersetzte. Die Analysen der auf diese Weise behandelten Substanzen ergaben folgende Zahlen :

Substanz bei 100° getrocknet.

	I.	II.	Mittel
Mo	51,67	51,61	51,64
S	25,80	26,07	25,93
NH_4	4,73	4,83	4,78
H_2O	2,79	2,59	2,69
O	15,01	14,90	14,96
	100,00	100,00	100,00.

Substanz bei 140° getrocknet.

	I.	II.	Mittel
Mo	55,62	55,48	55,55
S	23,02	23,11	23,07
NH_4	3,15	3,28	3,21
H_2O	1,08	0,82	0,95
O	17,13	17,31	17,22
	100,00	100,00	100,00.

Substanz bei 240° getrocknet.

	I.	II.	Mittel
Mo	55,90	56,10	56,00
S	22,63	22,50	22,57
NH_4	2,80	2,89	2,84
H_2O	0,71	0,53	0,62
O	17,96	17,98	17,97
	100,00	100,00	100,00.

Aus allen diesen Analysen ergiebt sich, dafs das vorliegende amorphe Ammoniumoxysulfomolybdat beim Trocknen in einem indifferenten Gas bei Temperaturen bis zu 100° nur Wasser abgiebt. Bei höher liegender Temperatur zersetzt sich das Salz unter Verlust von Schwefelverbindungen des

ammoniums und gleichzeitigem Verlust von etwas Wasser, wie dieses die Analysen der bei 140° und 240° im Stickstoffstrom bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanzen zeigen.

Betrachtet man die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Oxysulfomolybdats, er ergeben sich ziemlich einfache Atomverhältnisse :

			Abgerundet
Mo	0,538	2,02	2
S	0,810	3,05	3
N	0,266	1,00	1
H	1,361	5,12	5
O	1,084	4,08	4.

Da der Stickstoff in dieser Verbindung als Ammoniak enthalten ist, so kommt derselben die Formel $Mo_2O_4S_3NH_4H$ zu.

	Berechnet für $Mo_2O_4S_3NH_4H$	Gefunden Mittel
Mo	51,75	51,64
S	25,87	25,93
NH_4	4,86	4,78
H_2O	2,41	2,69
O	15,11	14,96
	100,00	100,00.

Dieser Verbindung liegt ebenso wie dem Ammoniumdisulfomolybdat das Oxysulfid MoO_2S als Säureanhydrid zu Grunde. Während jedoch dem $(NH_4)_2MoO_2S_2$ eine *Disulfomolybdänsäure* von der Formel $H_2MoO_2S_2$ entspricht, leitet sich das $Mo_2O_4S_3NH_4H$ von einer Säure $Mo_2O_4S_3H_2$ ab, welche zu der Disulfomolybdänsäure im Verhältnifs einer Pyrosulfosäure zur Orthosulfosäure steht und deshalb als *Pyrodisulfomolybdänsäure* zu bezeichnen ist, denn :

$$2\,H_2MoO_2S_2 - H_2S = H_2Mo_2O_4S_3.$$

Seiner Zusammensetzung nach ist dieses *primäre pyrodisulfomolybdänsaure Ammonium* also eine Zwischenstufe zwischen dem Natriummonosulfomolybdat und dem Ammoniumdi-

sulfomolybdat, wie aus einer Zusammenstellung der diesen Salzen entsprechenden Säuren ersichtlich ist :

2 (Na_2MoO_3S)	$H_4Mo_2O_6S_2$
1 ($[NH_4]_2Mo_2O_4S_3$)	$H_2Mo_2O_4S_3$
2 ($[NH_4]_2MoO_2S_2$)	$H_4Mo_2O_4S_4$.

Bemerkenswerth ist, dafs sich das primäre Pyrodisulfomolybdat auch bildet, wenn man Ammoniummolybdat mit wenig Schwefelwasserstoff versetzt und einige Zeit stehen läfst.

Das *Ammoniumpyrodisulfomolybdat* ist in Wasser mit gelber Farbe etwas löslich, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff unlöslich. *Verdünnte* Natronlauge löst dasselbe beim Erwärmen zu einer röthlichgelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten besonders auf Zusatz von Chlorammonium reichliche Mengen von Natriumpyrodisulfomolybdat absetzt; *verdünnte* Kalilauge giebt nur Spuren der entsprechenden Kaliumverbindung. *Concentrirte* Kali- oder Natronlauge dagegen entzieht der Verbindung beim Erhitzen allen Schwefel und hinterläfst ein olivengrünes Oxyd des Molybdäns, welches vollständig die Eigenschaften des von Berzelius*) beschriebenen wasserhaltigen Molybdändioxyds zeigt. Eine Probe des gewaschenen Rückstands wurde bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet und enthielt 36,42 pC. Mo; die Formel $2\,MoO_2 + 15\,H_2O$ würde 36,49 pC. Mo verlangen.

Durch concentrirte Salpetersäure wird das Pyrodisulfomolybdat stürmisch oxydirt, während es von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme zu einer goldgelben Flüssigkeit gelöst wird, welche sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd nach einiger Zeit grün und dann hellgelb färbt.

Von den Reactionen des pyrodisulfomolybdänsauren Ammoniums, welche dasselbe vollkommen als ein Oxysulfosalz des Molybdäns charakterisiren, sind ferner noch folgende vo

---

*) Pogg. Ann. 6, 331.

teresse. Bei der Behandlung mit Ammoniak löst sich ein heil des Salzes schnell mit goldgelber Farbe, während ein ınkelbrauner Rückstand vom Lösungsmittel nur langsam aufenommen wird. Dieser besteht wahrscheinlich zum gröfsten heil aus dem bis jetzt noch nicht erhaltenen Oxysulfid MoO_2S, enn derjenige Theil des Pyrodisulfomolybdats, welcher durch ehandlung mit Ammoniak in Lösung gegangen ist, befindet ch in dieser als Ammoniumdisulfomolybdat, da sich Krystalle eser Verbindung aus der stark concentrirten Lösung in der älte absetzen *). Hiernach scheint sich der bei der Zeretzung durch Ammoniak stattfindende Vorgang nach folgener Gleichung zu vollziehen:

$$Mo_2O_4S_3NH_4H + NH_3 = (NH_4)_2MoO_2S_2 + MoO_2S;$$

en Rückstand kann man leicht durch *einige Tropfen* Schwelammonium auflösen, ebenfalls unter Bildung von disulfoolybdänsaurem Ammonium:

$$MoO_2S + (NH_4)_2S = (NH_4)_2MoS_2O_2.$$

ehandelt man jedoch das primäre pyrodisulfomolybdänsaure mmonium mit *überschüssigem* Schwefelammonium, so erhält ıan eine dunkelrothe Auflösung, welche nach einigem Stehen höne Krystalle des unten zu beschreibenden normalen Ammoiumsulfomolybdats absetzt:

$$Mo_2O_4S_3NH_4H + 5\,(NH_4)_2S = 2\,(NH_4)_2MoS_4 + 7\,NH_3 + 4\,H_2O.$$

Die Entstehung des Ammoniumpyrodisulfomolybdats, owie seine Umwandlung in das disulfo- und weiterhin in as normale sulfomolybdänsaure Ammonium zeigen den

---

*) Auf obige Weise das Oxysulfid MoO_2S auch nur in geringen Mengen *rein* darzustellen, gelang nicht, da das Pyrodisulfomolybdat sich leicht zu Klumpen zusammenballt und deshalb ungleichmäfsig vom Ammoniak angegriffen wird, ferner ausgefälltes MoO_2S durch secundäre Bildung von Schwefelammonium wieder gelöst wird.

allmählichen Uebergang eines Sauerstoffsalzes in das entsprechende Sulfosalz.

Das *Ammoniumpyrodisulfomolybdat* zeigt in seiner Zusammensetzung wie in seinem Verhalten viele Aehnlichkeit mit dem *Uranroth* *). Wie im letzteren — wenigstens in einem Theil desselben — das Oxysulfid UrO_2S das Säureanhydrid ist, so liegt auch dem Pyrodisulfomolybdat ein Oxysulfid von analoger Zusammensetzung zu Grunde :

$$H_2Mo_2O_4S_3 = H_2S(MoO_2S)_2.$$

Beide Oxysulfosalze bilden sich durch Einwirkung von Sulfhydraten auf die entsprechenden Uran- resp. Molybdänsalze in der Wärme. Das Pyrodisulfomolybdat verhält sich beim Trocknen wie das Uranroth und unterscheidet sich im *trockenen* Zustand durch seine Farbe wenig von demselben; in Chlorammonium ist es wie jenes unlöslich, es kann jedoch durch Kochen mit kohlensaurem Ammonium in Lösung gebracht werden; bei Luftzutritt erhitzt zersetzt es sich; beim Kochen mit Wasser entwickelt es Schwefelwasserstoff.

Im *feuchten* Zustand dagegen sieht das Molybdänsalz braungelb aus, während das Uranroth ein Pulver von schön rother Farbe bildet. Ein weiterer Unterschied besteht darin dafs das erstere nicht wie die amorphe rothe Uranoxysulfoverbindung ein secundäres (neutrales), sondern ein primäres (saures) Salz ist. *Das Pyrodisulfomolybdat bildet das erste Beispiel, dafs Oxysulfosäuren auch saure Salze zu bilden im Stande sind.*

Ein Analogon dieses primären Pyrodisulfomolybdats wird vielleicht das Zersetzungsproduct bilden, welches man durch Behandeln des Uranroths mit kaltem Wasser erhält, wodurch letzteres in ein braunes Pulver verwandelt wird, welches nach Cl. Zimmermann weniger Ammoniak enthält, als das Uran-

*) a. a. O.

roth. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht ausgeführt.

2) *Primäres Natriumpyrodisulfomolybdat.*

Das der Ammoniumverbindung entsprechende Natriumsalz der Pyrodisulfomolybdänsäure wurde durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf eine warme concentrirte Lösung von molybdänsaurem Natrium, $Na_8Mo_7O_{24} + 22 H_2O$, erhalten. Dasselbe bildet im feuchten Zustand ein hellgelbes amorphes Pulver, als welches es auch durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Ammoniumpyrodisulfomolybdat erhalten wird. Trocken zeigt es fast dieselbe Farbe wie die Ammoniumverbindung und auch in seinem Verhalten ist es dieser ganz analog, jedoch in Wasser leichter löslich. Aus einer wässerigen Lösung desselben scheidet Schwefelsäure nur einen Theil des Molybdäns als MoS_3 ab.

Analysen des amorphen oxysulfomolybdänsauren Natriums, welches bei 100° im Stickstoffstrom bis zum constanten Gewicht getrocknet war, zeigten, dafs es dem Ammoniumpyrodisulfomolybdat analog zusammengesetzt ist.

	Berechnet für $Mo_2O_4S_2NaH$	Gefunden		
		I.	II.	Mittel
Mo	51,07	50,84	51,19	51,02
S	25,53	25,42	25,57	25,50
Na	6,12	6,04	6,04	6,04
H_2O	2,39	2,30	2,30	2,30
O (Differenz)	14,89	15,40	14,90	15,14
	100,00	100,00	100,00	100,00.

3) *Primäres Kaliumpyrodisulfomolybdat.*

Die entsprechende Kaliumverbindung erhält man, wenn man eine concentrirte, bis fast zum Sieden erhitzte Auflösung von K_2MoO_4 mit Kaliumsulfhydrat versetzt, worauf sich beim Erkalten auf Zusatz von Chlorammonium ein citronengelber

Niederschlag bildet, welcher der Natriumverbindung ganz ähnlich, jedoch sehr leicht in Wasser löslich ist. Dieses Kaliumsalz entsteht auch durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf die entsprechende Ammoniumverbindung. Die Salze $K_6Mo_7O_{24}$ und $K_2Mo_3O_{10}$ können bei der Darstellung dieser Verbindung nicht in Betracht kommen, da ersteres sich in lösliches K_2MoO_4 und in unlösliches $K_2Mo_3O_{10}$ zersetzt. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf $K_2Mo_2O_7$ soll weiter unten besprochen werden.

Während ich mir eine genauere Untersuchung der Verbindungen anderer Basen mit der Pyrodisulfomolybdänsäure vorbehalte, sei kurz erwähnt, dafs eine concentrirte Lösung von Kaliumpyrodisulfomolybdat aus Baryumsalzen eine rothgelbe Verbindung fällt, welche etwas leichter als das Natriumsalz in Wasser löslich ist.

Die entsprechende Calciumverbindung wird als citronengelbes Pulver erhalten, welches schwerer löslich ist, als das Baryumsalz, während die Strontiumverbindung sowohl der Farbe, als der Löslichkeit nach zwischen beiden steht.

Magnesiumsalze werden nur in geringen Mengen gefällt, was der leichten Löslichkeit sowohl des molybdänsauren, wie des sulfomolybdänsauren Magnesiums entspricht.

Aluminiumsalze fällen ein braunrothes, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich und an der Luft beständig ist; der Farbe nach gleicht es einem bei 40° getrockneten primären Natriumpyrodisulfomolybdat.

Der Niederschlag mit Chromsalzen ist ebenfalls beständig und in Wasser unlöslich, jedoch braungelb.

Von gleicher Farbe ist die entsprechende Ferriverbindung, welche sich schnell zersetzt.

Charakteristisch für die Lösungen von Pyrodisulfomolybdaten ist, dafs aus ihnen Manganosalze ein rothgelbes Pulver fällen, welches in viel Wasser mit goldgelber Farbe löslich ist.

Zinkchlorid erzeugt einen gelbbräunlichen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit grün wird.

Nickel- und Kobaltsalze geben rothbraune, beziehungsweise dunkelbraune beständige Niederschläge.

Aus Kupfersalzen wird ein flockiges rothbraunes Pulver gefällt, welches sich an der Luft fleischroth färbt, während es sich bei Luftabschlufs zum Theil in Schwefelkupfer verwandelt.

Blei- und Silbersalze werden rothbraun, beziehungsweise braunolivengrün, Cadmiumsalze dunkelbraun gefällt; die Cadmiumverbindung ist sehr unbeständig und wird bei Luftzutritt hell olivengrün.

Mercurichlorid erzeugt einen dottergelben Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit vollständig zersetzt; hierbei fällt ein Gemisch von dimolybdänsaurem Molybdänoxyd, Mo_3O_8, und Mercurochlorid aus einer blauen Flüssigkeit, welche einen Theil des Mo_3O_8 gelöst enthält, aus. Mercurosalze fällen grünbraun, jedoch färbt sich das Product schnell unter Zersetzung gelblichweifs.

Uranylnitrat giebt einen beständigen röthlichbraunen Niederschlag.

Platinchlorid setzt ein schweres, körniges, citronengelbes Pulver ab, welches in Wasser schwer, jedoch nicht unlöslich ist.

Lithium- und Rubidiumsalze werden hellgelb gefällt; die Niederschläge sind in Wasser leicht löslich und entstehen deshalb nur in concentrirten Lösungen.

Die entsprechende Cäsiumverbindung dagegen bildet einen schwer löslichen flockigen Niederschlag von dottergelber

Farbe. — Die hellste gelbe Farbe aller dieser Verbindungen besitzt das Lanthansalz.

D. Kaliumsulfomolybdat, $K_8Mo_4S_9O_7$.

Im Anschlufs an die oben beschriebenen Oxysulfomolybdate will ich noch eines Kaliumoxysulfomolybdats Erwähnung thun, welches seiner Zusammensetzung nach den normalen Sulfomolybdaten, d. h. jenen Molybdaten, in welchen *aller* Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, noch näher als die Disulfomolybdate steht.

Wie bei der zweiten Darstellungsmethode des Kaliumdisulfomolybdats erwähnt wurde, scheidet sich, wenn man Kaliumtrimolybdat in Kaliumsulfhydrat löst und hierauf Alkohol hinzufügt, unter den angeführten Bedingungen ein rothes schweres Oel ab. Dieses wurde mehrfach verarbeitet. Zuerst wurde das Oel drei- bis viermal mit Alkohol ausgeschüttelt in schnell hintereinander auszuführenden Operationen, da sonst Zersetzung eintritt, bis derselbe sich nicht mehr gelb färbte und kein Kaliumdisulfomolybdat mehr auszog. Ueberläfst man das Oel der Krystallisation, so scheiden sich aus ihm nach einiger Zeit neben gelben Krystallen ein amorphes braunrothes Pulver und zu gleicher Zeit schwarze Flocken ab; durch Reiben mit dem Glasstab wird die Abscheidung befördert. Befreit man jedoch die Oberfläche des Oels vollständig vom Alkohol und leitet dann durch die Flüssigkeit einen langsamen Luftstrom, so scheiden sich innerhalb weniger Minuten beträchtliche Mengen schöner gelber Prismen ab. Eine Portion derartiger Krystalle wurde von der rothgelben Flüssigkeit abfiltrirt, mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Dieselben enthielten Kalium, Molybdän, Schwefel und Sauerstoff und lieferten bei der quantitativen Analyse folgende Resultate :

	Berechnet für $K_8Mo_4S_9O_7$	Gefunden		
		I.	II.	Mittel
Mo	35,01	34,86	35,41	35,13
S	26,26	26,10	26,01	26,05
K	28,52	28,48	28,69	28,59
O (Differenz)	10,21	10,56	9,89	10,23
	100,00	100,00	100,00	100,00

Dieser Verbindung kommt also die Formel $K_8Mo_4S_9O_7$ zu. Dafs sie eine einheitliche Substanz und kein zufälliges Gemisch von etwa 7 Mol. $K_2MoO_2S_2$ und 1 Mol. K_2MoS_4 bildet, welche zusammen gleich 2 Mol. $K_8Mo_4S_9O_7$ sind, bewies die eingehende Untersuchung der Substanz unter dem Mikroskop.

Das Salz krystallisirt in gelben kurzen, meist schlecht ausgebildeten Prismen und bildet Krystalle von *monoklinem* Habitus. Seine wässerige Lösung von goldgelber Farbe färbt sich nach Zusatz von Essigsäure rothgelb; hierauf zum Sieden erhitzt, läfst sie geringe Mengen von MoS_3 fallen, während sie nach längerem Stehen allen Schwefel als Molybdäntrisulfid absetzt. Diesem Verhalten nach steht das Salz zwischen den Disulfo- und den normalen Sulfomolybdaten. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie die Disulfomolybdate, giebt hingegen mit Baryumsalzen *sofort* einen gelben körnigen Niederschlag, während ein Monosulfomolybdat einen solchen erst nach circa 12 Stunden und ein Disulfomolybdat nach einigen Minuten absetzt. Mit Kupfersalzen entsteht ein rothbrauner Niederschlag; desgleichen mit Bleisalzen; dagegen ist der Niederschlag, welchen Bleisalze in Lösungen von Disulfomolybdaten erzeugen, von gelbrother Farbe.

Aus allen angeführten Reactionen ist ersichtlich, dafs man zur Genüge Anhaltspunkte besitzt, um die verschiedenen Gattungen von Oxysulfomolybdaten von und neben einander unterscheiden zu können.

II. Sulfomolybdate.

In seiner Abhandlung „über die Molybdänschwefelsalze" theilte Berzelius *) mit, dafs nicht nur das Arsentrisulfid und Arsenpentasulfid, sondern auch das Molybdäntrisulfid mit Schwefelbasen Sulfosalze, d. h. solche Salze, in denen aller Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, zu bilden im Stande ist.

Die in Wasser löslichen Verbindungen Na_2MoS_4, K_2MoS_4, $(NH_4)_2MoS_4$ erhält man nach ihm durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen der betreffenden molybdänsauren Salze und Eindampfen der Flüssigkeiten. Es sind jedoch die theils schmierigen, theils pulverigen Producte nicht rein, da sich die eigentlichen Sulfomolybdate beim Eindampfen theilweise — das Ammoniumsalz am stärksten — in MoS_3 beziehungsweise Verbindungen von der Formel $x\,MoS_3 . y\,\overset{I}{R}_2S$ $(y > x)$ und unter Verlust von H_2S in Oxysulfomolybdate zersetzen.

Eine andere Methode, speciell zur Darstellung des Kaliumsulfomolybdats, K_2MoS_4, besteht darin, dafs man einen Theil Kaliumcarbonat mit zehn Theilen Schwefel und einem grofsen Ueberschufs von gepulvertem natürlichen Schwefelmolybdän anfangs bei niederer Temperatur, dann mehrere Stunden lang bei Weifsgluth erhitzt. Im wässerigen Auszug dieser Schmelze befindet sich dann Kaliumsulfomolybdat, welches sich beim Verdunsten seiner Lösung in kleinen Krystallen ausscheidet. Eine auf diese Weise erhaltene Substanz diente Berzelius zu einer Analyse, welche annähernd auf die Formel K_2MoS_4 stimmende Zahlen ergab. Abgesehen davon, dafs diese Darstellungsmethode des Kaliumsulfomolybdats eine sehr umständliche ist, läuft man auch Gefahr, dafs beim Eindampfen einer Lösung von K_2MoS_4 sich dieses wieder zum Theil in oben angegebener Weise zersetzt.

---

*) Pogg. Ann. **8**, 262 [1826].

A. Normale Sulfomolybdate.

Die in Wasser löslichen Sulfomolybdate $(NH_4)_2MoS_4$, K_2MoS_4 u. s. w. werden rasch und in prächtigen Krystallen nach folgender Methode erhalten, welche sich auf die Schwerlöslichkeit dieser Sulfomolybdate in den Sulfhydraten der entsprechenden Sulfobasen gründet. Bei der Anwendung dieser Methode ist jedoch auf die angegebenen Concentrations- und Gewichtsverhältnisse besonders zu achten, da sich sonst andere Verbindungen, beziehungsweise Gemische verschiedener bilden.

Für die anfangs dieses Abschnitts bezeichneten Verbindungen, welche zu den Sulfomolybdaten im engeren Sinn des Wortes gehören, daher eigentliche Sulfomolybdate zu nennen sind — denn sie sind Molybdate, in denen *aller* Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, — möchte ich den Namen „*normale Sulfomolybdate*" vorschlagen, da sie weder den sauren, noch basischen, sondern den *normalen* Molybdaten von der Formel $\overset{I}{R}_2MoO_4$ analog zusammengesetzt sind.

1) *Normales Ammoniumsulfomolybdat.*

5 g molybdänsaures Ammonium, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$, werden in 15 cbcm Wasser gelöst und mit 50 cbcm Ammoniak vom spec. Gewicht 0,94 versetzt. In diese Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, wodurch sich dieselbe anfangs gelb, später tief roth färbt; nach einer halben Stunde fällt plötzlich eine reichliche Menge von zum Theil wohl ausgebildeten Krystallen nieder, welche wie das oben beschriebene disulfomolybdänsaure Ammonium getrocknet wurden. Die Analysen zweier bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Proben lieferten folgende Zahlen :

In hundert Theilen:

	Berechnet für $(NH_4)_2MoS_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden Mittel
Mo	36,92	37,15	36,89	37,02
S	49,23	49,09	49,18	49,14
NH_4	13,85	13,67	13,82	13,74
	100,00	99,91	99,89	99,90.

Bei 100° zersetzt sich das $(NH_4)_2MoS_4$ unter theilweisem Verlust von Schwefelammonium, wie dieses die Analyse einer auf diese Weise behandelten Substanz zeigt.

In hundert Theilen:

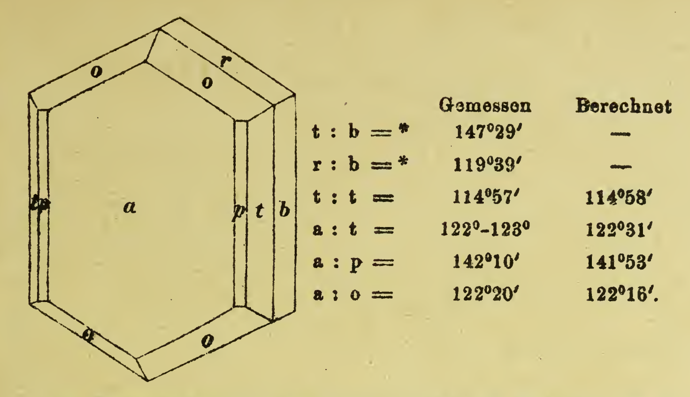
	Gefunden
Mo	37,77
S	49,34
NH_4	12,83
	99,94.

Besonders schöne Krystalle erhält man, wenn man das Einleiten von Schwefelwasserstoff in die oben beschriebene Lösung unterbricht, sobald das Ammoniumsulfomolybdat sich auszuscheiden beginnt. Nach wenigen Tagen findet man dann blutrothe Krystalle mit grünem Flächenschimmer bis zu einer Länge von 2 cm in der Mutterlauge vor.

„Das *normale Ammoniumsulfomolybdat* krystallisirt *rhombisch*:

$$a : b : c = 0{,}7846 : 1 : 0{,}5692.$$

Es bildet grofse dünntafelförmige Krystalle, an welchen die Flächen $\infty \bar{P} \infty$ (a), $\breve{P} \infty$ (r) und $\infty \breve{P} \infty$ (b) vorwiegen; untergeordnet treten auf ∞P (p), $\infty \breve{P} 2$ (A) und P (o). $\infty \bar{P} \infty$ zeigt in der Regel eine sehr feine Parallelstreifung nach der Verticalaxe, P ist wie $\infty P 2$ ziemlich breit, aber in Bezug auf Flächenbeschaffenheit mangelhaft entwickelt.



	Gemessen	Berechnet
t : b =*	147°29′	—
r : b =*	119°39′	—
t : t =	114°57′	114°58′
a : t =	122°-123°	122°31′
a : p =	142°10′	141°53′
a : o =	122°20′	122°16′.

Es mufs auffallend erscheinen, dafs die Krystalle im Dichroskop keinerlei Farbendifferenz erkennen lassen.“ (Haushofer.)

Die im Abschnitt „Disulfomolybdate“ erwähnten hochrothen Krystalle Bodenstab's beschrieb dieser ebenfalls als *rhombisch*, so dafs sie, da sie die Form wie auch die Entstehungsweise mit dem soeben beschriebenen $(NH_4)_2MoS_4$ gemein hatten, wohl ein normales Ammoniumsulfomolybdat und nicht, wie Bodenstab meinte, das Oxysulfosalz $(NH_4)_2MoO_2S_2$ waren, welches *monoklin* krystallisirt.

Nach einiger Zeit verlieren die Krystalle des $(NH_4)_2MoS_4$ ihren ursprünglichen Glanz und gleichen dann einem Kaliumpermanganat, welches durch längeres Aufbewahren matte Krystallflächen erhalten hat.

2) *Normales Kaliumsulfomolybdat.*

5 g Kaliummonomolybdat werden in 10 cbcm Wasser gelöst und mit 50 cbcm Kalilauge vom spec. Gewicht 1,44 bis 1,48 übersättigt, worauf beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nach einiger Zeit K_2MoS_4 in schönen Krystallen ausfällt. Zwei gesondert erhaltene Substanzen lieferten bei der Analyse folgende Zahlen.

In hundert Theilen:

	Berechnet für K_2MoS_4	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden Mittel
Mo	31,77	31,75	31,60	31,68
S	42,35	42,21	42,40	42,30
K	25,88	26,21	26,08	26,14
	100,00	100,17	100,08	100,12.

Wird die Ausfällung mit Schwefelwasserstoff unterbrochen und die Flüssigkeit sich selbst überlassen, so kann man wie beim normalen Ammoniumsulfomolybdat prächtige Krystalle erhalten.

„K_2MoS_4 bildet schöne rothe Krystalle mit grünem Flächenschimmer und ist isomorph mit $(NH_4)_2MoS_4$.

Gemessen : a : p = 142°0′
b : r = 119°30′.

Die Krystalle zeigen meist nur die Flächen $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, ∞P.“ (Haushofer.)

Das *normale Natriumsulfomolybdat* analog dem Ammonium- und Kaliumsalz in gröfserer Menge darzustellen gelang nicht, da einerseits das Na_2MoS_4 sehr zerfliefslich ist, welche Eigenschaft auch der Rückstand einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten und dann eingedampften Lösung von molybdänsaurem Natrium besitzt, andererseits die Natronlauge wegen der geringeren Löslichkeit des Natriumhydroxyds nicht so concentrirt wie die Kalilauge angewendet werden konnte *).

B. Basische Sulfomolybdate.

Berzelius erwähnt, dafs aufser den soeben beschriebenen normalen Sulfomolybdaten auch noch andere „molybdängeschwefelte Schwefelbasen“ existenzfähig sind, welche er „übersaure“ nennt, d. h. Salze, in denen ein Theil Sulfobasis

*) Das *normale Cäsiumsulfomolybdat*, welches bisher noch nicht dargestellt war, bildet schöne rothe Nadeln ohne grünen Flächenschimmer.

mit zwei oder mehr Theilen Sulfosäure verbunden ist. So bildet z. B. Calcium ein $CaS . 2 MoS_3$, Baryum ein $BaS . 3 MoS_3$. Nach der jetzigen Nomenclatur der Sulfosalze, welche sich vollständig derjenigen der Sauerstoffsalze anschliefst, ist das $CaS . 2 MoS_3$ nicht „übersaures Salz“, sondern „pyrosulfomolybdänsaures Calcium“ zu nennen, denn die ihm zu Grund liegende Säure ist:

$$\underbrace{H_2Mo_2S_7}_{\text{Pyrosulfomolybdänsäure}} = \underbrace{2 H_2MoS_4 - H_2S.}_{\text{Ortho- od. norm. Sulfomolybdäns.}}$$

$BaS . 3 MoS_3$ ferner ist das Salz einer Säure $H_2Mo_3S_{10}$, welche ebenfalls durch Austritt von Schwefelwasserstoff aus der Ortho- oder normalen Sulfomolybdänsäure entsteht:

$$H_2Mo_3S_{10} = 3 H_2MoS_4 - 2 H_2S.$$

Diese „übersauren Salze“ enthalten also mehr Sulfosäure als Sulfobasis. Das Umgekehrte ist der Fall bei den im Folgenden zu beschreibenden Verbindungen, welche Salze einer durch Addition von Schwefelwasserstoff zur normalen Sulfomolybdänsäure entstandenen Säure sind. Ich schlage für dieselben die Benennung „*basische Sulfomolybdate*“ vor, denn sie enthalten mehr Sulfobasis, als die secundären normalen Sulfomolybdate.

1) *Basisches Kaliumsulfomolybdat.*

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von molybdänsaurem Kalium, welche mit einer Kalilauge von *höherem specifischen Gewicht,* als bei der Darstellung des normalen Kaliumsulfomolybdats angegeben wurde, übersättigt ist, so erhält man je nach der Concentration ein Gemisch von K_2MoS_4 mit einem rothen, bisher unbekannten Körper, resp. diesen allein. Man stellt letzteren rein auf folgende Weise dar:

5 g molybdänsaures Kalium werden in 10 cbcm Wasser gelöst und 60 cbcm Kalilauge vom spec. Gewicht 1,53 bis 1,56

zugefügt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt nach einiger Zeit der gröfste Theil des Molybdäns in Verbindung mit Kalium und Schwefel plötzlich als ein röthlich orangegelbes, fein krystallisirtes Salz aus, während unter Aufwallen der Flüssigkeit mehr Schwefelwasserstoff entweicht, als in dem Augenblick eingeleitet wird.

Das Salz wurde wie die Disulfomolybdate getrocknet. Die Analysen von vier gesondert dargestellten Substanzen lieferten folgende Zahlen.

In hundert Theilen :

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Mo	26,81	26,81	26,79	26,91	26,83
S	40,28	40,36	40,24	40,15	40,26
K	33,21	33,06	33,30	33,10	33,17
	100,30	100,23	100,33	100,16	100,26.

Die Berechnung der Atomverhältnisse, analog jener des Ammoniumdisulfomolybdats ausgeführt, ergab $Mo_2S_9K_6$.

Dafs die analysirte Substanz kein zufälliges Gemisch von K_2MoS_4 mit K_2S — denn 2 Mol. K_2MoS_4 und 1 Mol. K_2S geben der Formel nach $K_6Mo_2S_9$ —, sondern einheitlich war, beweisen einerseits die Analysen verschiedener, gesondert erhaltenen Producte, andererseits die mikroskopische und krystallographische Untersuchung derselben.

„$K_6Mo_2S_9$ bildet mikroskopische Krystalle, welche sich als rectanguläre Tafeln darstellen und nach dem Verhalten im polarisirten Licht wahrscheinlich *rhombisch* sind.“ (Haushofer.)

Das *basische Kaliumsulfomolybdat* ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser jedoch ziemlich leicht löslich, weshalb die Ausbeute durch das Waschen mit kaltem Wasser sehr vermindert wird. Die Lösung hat eine röthlich-orangegelbe Farbe und zersetzt sich bei längerem Stehen an der

Luft unter Verlust von Schwefelwasserstoff und Absetzung eines dunkelbraunen Pulvers; auch das feste $K_6Mo_2S_9$ zersetzt sich nach einiger Zeit unter Bildung von K_2MoS_4.

Die basischen Sulfomolybdate sind Analoga zu einigen von Nilson*) dargestellten Sulfarseniten, sowie zu einem Natriumsulfostannat von der Formel $Na_4SnS_4 + 12\,H_2O$, welches man durch Auslaugen einer Schmelze von Natriumsulfid, Stannosulfid und Schwefel und Concentriren dieser Lösung in Krystallen erhält.

In allen diesen Salzen ist im Verhältnifs mehr Sulfobasis enthalten, als in denjenigen Sulfosalzen, welche analog den Salzen der normalen Sauerstoffsäuren zusammengesetzt sind.

Nilson**) sagt am Schlufs der Beschreibung seiner Sulfarsenite : „Sowohl verschiedenen natürlichen Verbindungen, z. B. Pyrargyrit, Xanthokon u. s. w., als auch Berzelius' Kalksalzen, $3\,CaS\,.\,As_2S_3 + 15\,H_2O$, zufolge hat man das Arsentrisulfid als dreibasisches Sulfid betrachtet. Die Entstehung eines solchen Salzes, wie das ausgezeichnet schön krystallisirende $7\,CaS\,.\,As_2S_3 + 25\,H_2O$ aus einer Lösung unter solchen Umständen, dafs das Sulfid sein Vereinigungsbestreben als dreibasisch hätte befriedigen können, dürfte doch mit einer solchen Ansicht unvereinbar sein".

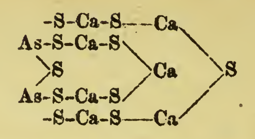
Da, wie wir gesehen haben, derartige Verbindungen jetzt nicht mehr vereinzelt dastehen, so glaube ich, dafs wir uns schon eine Ansicht über ihre Constitution bilden dürfen und sie aus oben angeführten Gründen am einfachsten als basische Sulfosalze aufzufassen haben.

Das Calciumsulfarsenit, $7\,CaS\,.\,As_2S_3 + 25\,H_2O$, welches bis jetzt das an Sulfobasis reichste Sulfosalz ist, wäre demnach folgendermafsen constituirt :

---

*) Ofv. af Vet. Ak. Forh. 1871, 303; Journ. f. prakt. Chemie **14**, 1.

) Journ. f. prakt. Chemie **14, 61.



und würde als das Salz einer Säure $H_{14}As_2S_{10}$ gleich $2\,[As(SH)_3 + 2\,H_2S]$ zu betrachten sein.

Bei Weitem nicht in dem Maſse basisch ist das in Rede stehende Kaliumsulfomolybdat, das Salz einer Säure $H_6Mo_2S_9$. Während in dieser Säure sechs Wasserstoffatome durch Metall vertretbar sind, kann man in zwei Moleculen der normalen Sulfomolybdänsäure, $H_4Mo_2S_8$, zusammen nur vier Wasserstoffatome ersetzen.

Eine einheitliche Erklärung für die Entstehung der Sulfomolybdate, welche auch mit den beobachteten Thatsachen im Einklang steht, ist folgende : das hypothetische *Molybdänsulfhydrat* besitzt die Zusammensetzung $Mo(SH)_6$; den normalen Sulfomolybdaten liegt die Säure

$$H_2MoS_4 = Mo(SH)_6 - 2\,H_2S$$

zu Grunde und dem basischen Sulfomolybdat die Säure

$$H_2Mo_2S_9 = 2\,Mo(SH)_6 - 3\,H_2S.$$

Hieraus sieht man, daſs die Säure $H_6Mo_2S_9$ dem hypothetischen Molybdänsulfhydrat näher steht, als die normale Sulfomolybdänsäure. Es erscheint nach den angestellten Versuchen sehr wahrscheinlich, daſs bei der Darstellung von $K_6Mo_2S_9$ anfänglich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff *Molybdänsulfhydrat* entsteht. Nachdem sich nämlich eine gewisse Menge Kaliumsulfhydrat gebildet hat, fällt, wie oben erwähnt, unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung schnell fast die ganze zu erhaltende Menge von basischem Kaliumsulfomolybdat aus. Dieser Vorgang läſst sich vielleicht durch folgendes Schema versinnlichen :

$$\left.\begin{array}{l} Mo\begin{array}{l} /SH \\ /SH \\ /SH \\ \backslash SH \\ \backslash SH \\ \backslash SH \end{array} + \begin{array}{l} HSK \\ HSK \\ HSK \end{array} \\ Mo\begin{array}{l} /SH \\ /SH \\ /SH \\ \backslash SH \\ \backslash SH \\ \backslash SH \end{array} + \begin{array}{l} HSK \\ HSK \\ HSK \end{array} \end{array}\right\} - 9H_2S = \begin{array}{l} Mo\begin{array}{l} =S \\ -SK \\ -SK \\ -SK \end{array} \\ \quad >S \\ Mo\begin{array}{l} -SK \\ -SK \\ -SK \\ =S. \end{array} \end{array}$$

Wird die Ausfällung des $K_6Mo_2S_9$, sowie sie schwächer zu werden beginnt, unterbrochen, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit $^1/_{10}$ seines Volumens Wasser verdünnt, so fallen schöne Krystalle von K_2MoS_4 aus. Es entspricht dann auch die Concentration der Flüssigkeit den oben bei der Darstellung von normalem Kaliumsulfomolybdat angegebenen Verhältnissen.

2. Die Lösung des basisch sulfomolybdänsauren Kaliums giebt mit einer grofsen Anzahl von Metallsalzen Niederschläge, welche das betreffende Metall, Molybdän und Schwefel enthalten, sich von den normalen Sulfomolybdaten unterscheiden und auch nicht mit anderen Verbindungen des Molybdäns identificirt werden können. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs auch andere Metalle basische Sulfomolybdate zu bilden im Stande sind, und es sei mir gestattet kurz einige charakteristische Reactionen anzuführen.

Natrium-, Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumsalze erzeugen keine Niederschläge, dagegen fällen Baryumsalze aus der Lösung ein hellcitronengelbes Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist.

Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalze geben geringe Mengen von gelben Niederschlägen, von denen die Strontiumverbindung am schwersten und die des Magnesiums am leichtesten in Wasser löslich ist.

Manganoverbindungen erzeugen einen wohl charakterisirten braungelben Niederschlag, der sich in kaltem Wasser

nicht löst. Cadmiumsalze werden dunkel-olivengrün, Uranylsalze dunkelbraun gefällt. Die Niederschläge des basischen Kaliumsulfomolybdats mit anderen Metallsalzen sind theils nicht besonders charakteristisch, theils sehr unbeständig, wie diejenigen, welche man in den Lösungen von Aluminium-, Chrom-, Eisen-, Quecksilbersalzen erhält.

Zur Spectralanalyse der Oxysulfo- und Sulfomolybdate.

Die *Oxysulfo-*, sowie *Sulfomolybdate* zeigen in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners die den Molybdänverbindungen eigenthümliche *grüngelbe* Flammenfärbung, welche, mit dem Spectralapparat betrachtet, ein Emissionsspectrum, das durch Linien oder Bänder charakterisirt wäre, nicht liefert. Ihre wässerigen, gelbroth bis dunkelroth gefärbten Lösungen besitzen ein *einseitiges* Absorptionsvermögen.

Die rothen Strahlen werden beim Durchgang durch jene Lösungen nicht mehr geschwächt, als durch eine Wasserschicht von gleicher Dicke; dagegen nimmt die Absorption von Gelb gegen das brechbarere Ende des Spectrums sehr schnell zu, so dafs die bei Concentrationsveränderungen der Flüssigkeit sich verschiebende Absorptionsgrenze leicht bestimmt werden kann. Vergleicht man Lösungen *gleicher* Concentration von Oxysulfomolybdaten, basischen und normalen Sulfomolybdaten, so sieht man, dafs im Spectrum der Oxysulfomolybdate die Absorptionsgrenze am weitesten gegen das brechbarere Ende des Spectrums liegt, während sie sich bei Lösungen der normalen Sulfomolybdate am meisten dem Roth nähert. Dieser Beobachtung entsprechen auch die Farben der Lösungen der

Oxysulfomolybdate : gelb,
basischen Sulfomolybdate : röthlichgelb,
normalen Sulfomolybdate : roth.

Im Widerspruch mit diesen Beobachtungen steht eine Mittheilung von C. D. Braun*); dieser beschreibt, dafs bei einer gewissen Concentration der Lösungen von Ammoniumsulfomolybdat, $(NH_4)_2MoS_4$, im Absorptionsspectrum desselben ein Streifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien b und F zu sehen sei; er empfiehlt sogar dieses spectralanalytische Verhalten der Lösungen von sulfomolybdänsauren Salzen zum Nachweis selbst kleiner Mengen von Molybdän in Mineralien.

Ich stellte mir Lösungen der *analysirten* basischen und normalen Sulfomolybdate, sowie Oxysulfomolybdate der verschiedensten Concentration dar, ohne jedoch in den Absorptionsspectren irgend einer dieser Flüssigkeiten einen Absorptionsstreifen beobachten zu können.

Bei der Untersuchung wurde ein *Universalspectralapparat***) mit *symmetrisch zur optischen Axe sich öffnenden Spalten****), wodurch ein sehr reines Spectrum erzielt wurde, verwendet. Ich beobachtete die Absorptionsspectren sowohl mit einem 60° Prisma — Zerstreuungswinkel = 4°18′($A-H_2$) — als auch mit einer Combination von drei Prismen, deren gesammte Streuung 8°2′ ($A-H_2$) betrug. Allerdings konnte es bei einer gewissen Concentration der Lösungen und Stellung des Absorptionsgefäfses so eingerichtet werden, dafs sich das Spectrum von F gegen Blau hin aufhellte; bei genauerer Betrachtung jedoch zeigte sich, dafs diese Aufhellung ihren Grund in einer Reflexion des rothen Lichts auf die den blauen Farben des Spectrums zukommende Stelle hatte, was besonders schön beobachtet werden konnte, wenn der rothe Theil des Spectrums vermittelst des Vierordt'schen Ocularschiebers abgeblendet wurde.

---

*) Zeitschrift f. anal. Chemie **6**, 89.

) C. H. Wolff, Correspondenzblatt des Vereins analyt. Chemiker, **1880, 56.

***) H. Krüss, Zeitschrift f. anal. Chemie **21**, 182.

Vielleicht wurde C. D. Braun durch diese Erscheinung zu jener Mittheilung veranlafst, vielleicht waren auch seine Lösungen mit einer Substanz verunreinigt, welche zwischen b und F einen Absorptionsstreifen giebt.

III. Molybdäntetrasulfid.

Berzelius*) beschreibt in seiner Abhandlung „über die Molybdänschwefelsalze" ein *„Ueberschwefelmolybdän"* — *Molybdänofversvafla* —, welches er auf folgende Weise erhielt.

In die Lösung eines sauren molybdänsauren Kaliums leitete er Schwefelwasserstoff und kochte diese Lösung, bis sich unter Stofsen der Flüssigkeit neben einem schwarzen Niederschlag kleine rothe Krystallschuppen ausschieden. Nach dem Filtriren und Auswaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure einen flockigen, durchscheinend dunkelrothen Niederschlag gab, wurde der Rückstand auf dem Filter mit heifsem Wasser ausgezogen und das Filtrat nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt. Der hierdurch entstehende Niederschlag wurde bei 60^0 getrocknet und ergab bei der Analyse folgenden Procentgehalt an Schwefel und Molybdän:

	Berechnet für MoS_4	Gefunden
Mo	42,86	38,13
S	57,14	55,93
	100,00	94,06.

Nach der Analyse von Berzelius verhalten sich also Mo : S = 1 : 4,4, so dafs die gefundenen Procente vielmehr zu der Annahme der Formel Mo_2S_9 als der Formel MoS_4 berechtigten. Berzelius nahm jedoch letztere als die richtige

---

*) a. a. O.

an, da er bei der einzigen Analyse, welche er ausführte, einen Verlust an Molybdän erlitten zu haben vermuthete, denn er sagt: „Ich kenne kein Reagens, welches das Molybdän aus seinen Auflösungen vollkommen fällt“.

Als Ausgangsmaterial diente Berzelius ein saures molybdänsaures Kalium, welches nach der Ansicht von Gmelin*) die Zusammensetzung $K_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ besafs. Dieses ist jedoch nicht möglich, da Berzelius die *wässerige* Lösung eines Kaliummolybdats anwandte, während das Salz $K_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ in Wasser unlöslich ist. Nach den Ergebnissen der von mir mit verschiedenen Kaliumsalzen der Molybdänsäure angestellten Versuche kann Berzelius sich nur einer Schmelze von 2 Mol. Molybdänsäure und 1 Mol. Kaliumcarbonat bedient haben.

Wenn man das Verfahren, welches Berzelius zur Darstellung seines „Ueberschwefelmolybdäns“ angiebt, genau befolgt, so erhält man im Durchschnitt ungefähr $^1/_2$ pC. Ausbeute. Es mufste deshalb, um ein genaueres Studium dieses Sulfids zu ermöglichen, zuerst seine Darstellungsweise verbessert werden, so dafs mehr Molybdän in das zu untersuchende Schwefelmolybdän verwandelt wird. Wenn man, wie im Folgenden beschrieben werden soll, verfährt, so erhält man 15 pC. Ausbeute, unter besonders günstigen Umständen sogar 20 bis 25 pC.

30 g Molybdänsäure werden mit 14,396 g reinem trockenem Kaliumcarbonat geschmolzen, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und die Schmelze eine gleichmäfsig gelbe Farbe erhalten hat. Nach dem Erkalten wird der Kuchen von $K_2Mo_2O_7$ fein zerrieben und mit 120 cbcm Wasser gekocht, bis sich möglichst viel gelöst hat, hierauf schnell filtrirt und das Filtrat mit circa 350 cbcm Wasser verdünnt,

*) Gmelin-Kraut's Handbuch d. Chemie, anorg. Th. 177.

worauf dasselbe auch nach dem Erkalten klar bleibt. In diese Lösung wird bei 10 bis 15° Schwefelwasserstoff bis zur Uebersättigung eingeleitet und dieselbe in einem Kolben auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis rothe prismatische Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Hierauf wird die Flüssigkeit während langsamen Erkaltens der Krystallisation überlassen, wobei sich neben grofsen Mengen blutrother Krystalle nicht unbeträchtliche Mengen von Molybdändi-, Molybdäntrisulfid und von gallertartig sich zusammenballenden Sulfomolybdaten abscheiden. Die ganze Masse wird hierauf in ein grofses hohes cylindrisches Gefäfs gebracht und mit 8 bis 9 l eiskalten Wassers versetzt, einigemal mit demselben geschüttelt und hierauf mit dieser Flüssigkeitsmenge circa 12 Stunden bei 0° stehen gelassen. Während dieser Zeit lösen sich die gallertartigen Massen von Sulfomolybdaten in dem eiskalten Wasser gänzlich auf, während sich zugleich die rothen Krystalle, welche in *kaltem* Wasser fast unlöslich sind, zusammen mit Sulfiden des Molybdäns am Boden des Gefäfses allmählich vollständig absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wird hierauf mit dem Heber abgezogen, das Ungelöste abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure kein Molybdäntrisulfid, sondern einen durchscheinend rothen voluminösen Niederschlag fallen läfst. Die auf dem Filter befindlichen Krystalle werden durch fortgesetzte Behandlung mit Wasser von 30 bis 40°, in welchem sie verhältnifsmäfsig leicht löslich sind, vom Molybdändi- und Molybdäntrisulfid getrennt; aus der entstandenen Lösung wird nach dem Erkalten durch Salzsäure das zu untersuchende Schwefelmolybdän als ein voluminöser rothbrauner Niederschlag gefällt. Bei der Herstellung der Lösung jener rothen Krystalle ist besonders zu beachten, dafs dieselben, längere Zeit mit Wasser von 30 bis 40° behandelt, sich zu zersetzen beginnen, dafs man also mit dem Lösen derselben eventuell

dann schon aufhören mufs, wenn eine Probe der vom Filter ablaufenden Flüssigkeit nicht mehr roth, sondern etwas dunkler braunroth gefällt wird.

Das auf obige Weise erhaltene Schwefelmolybdän, mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen, wurde bei der von Berzelius eingehaltenen Temperatur von 60° kurze Zeit getrocknet, wobei die Masse sich zu kleinen schwarzen spröden Klümpchen zusammenzog. Zerrieben und nochmals mit Schwefelkohlenstoff behandelt, dienten sie zu einer Analyse, welche folgende Resultate lieferte.

In hundert Theilen :

Mo	36,54
S	50,32
	86,86.

In der Substanz, welche noch stark wasserhaltig war, verhielt sich also Mo : S = 1 : 4,13. Trocknet man länger unter Luftzutritt bei 60°, so oxydirt sich das Molybdän zum Theil und das Verhältnifs von Molybdän zu Schwefel wird ein gröfseres.

Ein anderer Theil des rothbraunen Schwefelmolybdäns wurde bei 100° im Schwefelwasserstoffstrom getrocknet, wobei 3 Decigramm der Substanz erst nach achtstündiger Behandlung Gewichtsconstanz zeigten. Nach nochmaliger Behandlung der Substanz mit Schwefelkohlenstoff ergab die Analyse derselben einen Wassergehalt von circa 6 pC., während Molybdän zu Schwefel in der Substanz in einem Verhältnifs 1 : 4,02 standen.

In hundert Theilen :

Mo	40,29
S	54,02
	94,31.

Dieses Schwefelmolybdän besafs also die von Berzelius vermuthete Zusammensetzung MoS_4 und konnte nach längerem Trocknen bei 140° im Schwefelwasserstoffstrom und wieder-

holter Behandlung mit Schwefelkohlenstoff frei von Wasser, beziehungsweise beigemengtem Schwefel erhalten werden.

Die Analysen von drei gesondert dargestellten und bei 140° getrockneten Proben von Molybdäntetrasulfid ergaben folgende Resultate.

In hundert Theilen :

	Berechnet für MoS_4	Gefunden			
		I.	II.	III.	Mittel
Mo	57,14	57,33	57,36	57,27	57,32
S	42,86	42,65	42,76	42,81	42,74
	100,00	99,89	100,12	100,08	100,06.

Eine fernere Darstellungsmethode des Molybdäntetrasulfids besteht darin, dafs man Molybdäntrisulfid mit zur vollständigen Lösung desselben ungenügenden Mengen von Kaliumdisulfid in der Wärme einige Zeit digerirt, dann filtrirt, mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Filtrat durchscheinend roth gefällt wird, und hierauf den Rückstand auf dem Filter mit Wasser von 30 bis 40° auszieht und aus dem Filtrat jenen rothbraunen Niederschlag fällt, aus welchem Molybdäntetrasulfid gewonnen werden kann. Da die Ausbeute nach diesem Verfahren äufserst gering ist, so wurde dasselbe nicht weiter berücksichtigt.

Das *Molybdäntetrasulfid* bilnet ein dunkelzimmtbraunes Pulver, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und hierdurch etwas heller wird; bei langer Berührung mit der Luft, besonders im feuchten Zustand, oxydirt es sich theilweise. Bei der Oxydation durch Chlor oder Brom in alkalischer Lösung wird das MoS_4 nicht in ein Molybdänperoxyd verwandelt, sondern es bildet sich (neben schwefelsaurem) molybdänsaures Salz. Das Tetrasulfid wird durch siedende concentrirte Schwefelsäure zu einer röthlichgelben Flüssigkeit gelöst, welche unter Schwefelausscheidung und Entwicklung von Schwefeldioxyd sich allmählich hellgelb färbt.

Schwefelalkalien lösen das Molybdäntetrasulfid in der Kälte schwer, leicht aber beim Kochen mit jener schönen rothen Farbe, welche auch den Lösungen des Molybdäntrisulfids in Schwefelalkalien eigen ist. Wie letztere Lösungen die Sulfomolybdate $(NH_4)_2MoS_4$, K_2MoS_4 u. s. w. enthalten, werden erstere aus $(NH_4)_2MoS_5$, K_2MoS_5 bestehen, Verbindungen, denen der Name *Persulfomolybdate* zukäme. Aus ihnen wird durch Salzsäure wiederum das ursprüngliche Molybdänsulfid gefällt.

Durch die in diesem Abschnitt mitgetheilten Belege für die Existenzfähigkeit eines *Molybdäntetrasulfids* sind wir also gezwungen, die höchste Werthigkeit des Molybdäns, im Besonderen dem Schwefel gegenüber, gleich *acht* anzunehmen.

Nach dem übereinstimmenden Verhalten der Elemente der Chromgruppe ist zu vermuthen, dafs auch die höchste Werthigkeit des Chroms, Wolframs und Urans durch die Zahl acht ausgedrückt wird. Von *Schwefelverbindungen* ist bis jetzt weder ein WS_4, noch ein UrS_4 oder CrS_4 dargestellt worden. Allerdings soll das Chrom nach Phipson*) ein höheres Sulfid bilden, welches dieser beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von Kaliumdichromat als einen braunen Niederschlag erhielt und dem nach seiner Mittheilung die Formel Cr_2S_7 zukommen soll. Da die Entstehung dieser Substanz jedoch vollkommen analog der oben mitgetheilten Bildungsweise der Oxysulfomolybdate, im Besonderen der Disulfomolybdate, ist, so liegt die Vermuthung nicht fern, dafs dieselbe eventuell ein Oxysulfochromat und nicht ein Chromsulfid ist. Da die Mittheilung Phipson's über diese Substanz nur eine kurze ist, so wäre eine ausführlichere Bearbeitung dieses Gegenstands sehr erwünscht, zumal die Reactionsfähigkeit auch von Sulfhydraten

---

*) Chem. News 4, 125.

unter Anwendung der im Obigen zur Darstellung der verschiedenen Oxysulfomolybdate angegebenen Methoden den Chromaten gegenüber eine sehr grofse ist.

Von den höheren *Sauerstoffverbindungen* der Elemente der siebenten Gruppe des natürlichen Systems ist ein *Urantetroxyd* — UrO_4 — von Fairley *) dargestellt und untersucht worden; dasselbe bildet ebenfalls einen Beleg für die Annahme der höchsten Werthigkeit des Urans gleich acht. Es steht deshalb zu vermuthen, dafs auch dem hypothetischen *Perchromsäureanhydrid* nicht die Formel Cr_2O_7, sondern CrO_4 zukommt, wofür auch die kürzlich von H. Moissan **) „über die Perchromsäure“ veröffentlichten Versuche sprechen.

Primäres Kaliumpersulfomolybdat.

Wie bei der Darstellungsmethode für Molybdäntetrasulfid oben beschrieben wurde, scheiden sich beim Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff im Ueberschufs behandelten Lösung von Kaliumdimolybdat — $K_2Mo_2O_7$ — bedeutende Mengen blutrother Krystalle ab, aus deren Lösung dann das Molybdäntetrasulfid gewonnen wurde. Die Untersuchung dieser Krystalle erschien um so wünschenswerther, da man einerseits bis jetzt noch kein Salz kannte, in welchem das Molybdän sich achtwerthig verhält, anderseits mit ziemlicher Sicherheit erwarten konnte, dafs diese Krystalle ein derartiges Salz sind.

Die beste Darstellungsmethode desselben ist die im Abschnitt „Molybdäntetrasulfid“ angegebene. Zu gleicher Zeit wurde dort erwähnt, dafs sich aufser jenen Krystallen auch noch Molybdändi- und Molybdäntrisulfid aus der Flüssigkeit, welche zum gröfsten Theil aus normalem Kaliumsulfomolybdat besteht, ausscheiden. Versuche, die Krystalle durch systema-

---

*) Journ. of the chem. Soc. of London **31**, 127.

) Compt. rend. **97, 96.

tisches Schlämmen vom MoS_2 und MoS_3 zu trennen, zeigten, dafs dieses in vollständiger Weise nicht möglich ist, da alle drei Substanzen schwere Körper sind, welche sich leicht aus einer Flüssigkeit absetzen. Ebensowenig konnte eine vollständige Isolirung der Krystalle durch Auslesen unter dem Mikroskop erhofft werden, da sie aus sehr kleinen zerbrechlichen Nadeln bestanden, welche von fein vertheiltem MoS_2 und MoS_3 begleitet waren.

Dennoch wurde ihre Analyse ausgeführt und zwar in der Weise, dafs die Krystalle durch möglichst schnelle Behandlung mit Wasser von circa 40° vom Molybdändi- und Molybdäntrisulfid getrennt und von der so erhaltenen wässerigen Lösung für die einzelnen Kalium-, Molybdän- und Schwefelverbindungen — denn diese Bestandtheile enthielten sie — bestimmte Volumina abgezogen wurden. Aus dem Verhältnifs der bei der Analyse gefundenen Mengen Kalium, Molybdän und Schwefel und aus jenem der für die einzelnen Bestimmungen angewandten Volumina Flüssigkeit konnte das Verhältnifs jener Elemente in den rothen Krystallen bestimmt werden. Als Beispiel diene das Schema der Analyse einer Lösung jener Krystalle, von welcher für die Molybdän-, Schwefel- und Kaliumbestimmung je 30 cbcm abgezogen wurden :

Durch Wägung, beziehungsweise durch Titration wurden gefunden :

Molybdän	Baryumsulfat	Kaliumsulfat
0,0251 g	0,3027 g	0,0230 g.

Diesen entsprechen :

Molybdän	Schwefel	Kalium
0,0261 g	0,04157 g	0,01032 g.

Hieraus ergiebt sich folgendes Atomverhältnifs für die einzelnen Elemente :

			Abgerundet
Mo	0,000261	1,00	1
S	0,001299	4,98	5
K	0,000264	1,01	1.

In den rothen Krystallen verhalten sich also Molybdän : Schwefel : Kalium wie 1 : 5 : 1. Dafs ihnen jedoch die Formel $KMoS_5$ zukommt, ist sehr unwahrscheinlich, da einerseits aus ihren Lösungen, wie unten beschrieben werden soll, durch Behandlung mit Essigsäure eine Sulfosäure von der Zusammensetzung H_2MoS_5, sowie das Tetrasulfid, MoS_4, gewonnen werden kann, sich das Molybdän also auch wohl in ihnen achtwerthig und nicht neunwerthig, wie es einem $KMoS_5$ resp. $K_2Mo_2S_{10}$ entsprechen würde, verhält, und da andererseits eine im Vacuum getrocknete Portion eines Gemisches dieser rothen Krystalle mit dem beigemengten MoS_2 und MoS_3 bei Erhitzung mit Bleichromat Spuren von Wasser abgab. Sie besitzen deshalb wohl zweifellos die Formel *$KHMoS_5$* und sind ein *primäres Kaliumpersulfomolybdat* *). Es wurden mehrere gesondert dargestellte Substanzen analysirt, welche nach Umrechnung der gefundenen Atomverhältnisse in Procentzahlen folgende Resultate lieferten :

	Berechnet für $KHMoS_5$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	Mittel
Mo	32,42	32,78	32,49	32,26	32,55	32,52
S	54,04	53,77	53,82	54,10	54,25	53,99
K	13,21	13,12	13,36	13,31	12,87	13,16
H	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das *primäre Kaliumpersulfomolybdat* krystallisirt in blutrothen Prismen von *rhombischem* Habitus; dieselben sind meist stabförmig aneinander gelagert. An einem oder an beiden Enden ausgebildete Krystalle wurden nur in wenigen Fällen beobachtet. Die Krystalle in einer Lösung von $KHMoS_5$

---

*) Berzelius hielt diese Krystalle, die gleichen, aus denen er sein „Ueberschwefelmolybdän“ gewann, für secundäres Kaliumpersulfomolybdat — K_2MoS_5 — und beging diesen Irrthum, weil er keine Analyse derselben ausführte.

zu züchten, oder letztere auf irgend eine Weise zur Krystallisation zu bringen, gelang nicht, da sie sich in solchen Fällen immer unter Abscheidung eines rothbraunen Pulvers zersetzte.

Wenn wir die Entstehung des primären Kaliumpersulfomolybdats betrachten, so sehen wir, dafs beim Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff im Ueberschufs behandelten Lösung von Kaliumdimolybdat mindestens zwei Reactionen nebeneinander verlaufen.

Wie die Lösung eines normalen Molybdats beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die eines normalen *Sulfomolybdats* verwandelt wird, so enthält im gegebenen Fall die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung von Kaliumdimolybdat das entsprechende Kaliumpyrosulfomolybdat $K_2Mo_2S_7$. Zu gleicher Zeit befindet sich noch überschüssiger Schwefelwasserstoff in der Lösung. Aus der klaren Flüssigkeit scheiden sich dann nach einigem Erwärmen $KHMoS_5$, MoS_3 und MoS_2 ab, während K_2MoS_4 sich noch in der Lösung befindet. Diese Vorgänge können wohl am besten durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden :

$$1)\quad K_2Mo_2S_7 + H_2S = KHMoS_5 + KHS + MoS_2;$$

$$2)\quad K_2Mo_2O_7 = K_2MoS_4 + MoS_3.$$

Dafs die erste Reaction in geringerem Mafse vor sich geht, als die zweite, ist aus den oben angegebenen Procenten der Ausbeute an MoS_4 bei diesem Procefs ersichtlich. Dieses sowie die leichte Zersetzlichkeit wässeriger Lösungen von $KHMoS_5$ zeugen für die Unbeständigkeit des primären Kaliumpersulfomolybdats. So werden seine Krystalle auch sehr bald zersetzt, wenn man sie noch feucht an der Luft liegen läfst; ferner werden ihre Lösungen durch fast alle Metallsalze, sogar auch durch Kaliumsalze, unter Abscheidung jenes voluminösen rothen Niederschlags, wie er zur Darstellung des Molybdäntetrasulfids aus Lösungen von Persulfomolybdat durch Salzsäure gefällt wurde, zersetzt.

Das primäre Kaliumpersulfomolybdat bildet das erste Beispiel eines sauren, primären Sulfosalzes; der Nachweis seiner Existenzfähigkeit zeigt, dafs L. F. Nilson *) eine richtige Vermuthung aussprach, wenn er bei Besprechung der Analogien zwischen dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser sagte: „Man dürfte mit Fug erwarten, dafs saure Schwefelsalze erzeugt werden können, in denen Schwefelwasserstoff als Basis die Rolle spielt, welche das basische Wasser in den sauren Sauerstoffsalzen hat, wenn nur die Aufmerksamkeit darauf gerichtet wird.“

In analoger Weise ein entsprechendes Natriumsalz zu erhalten, gelang in nur sehr geringem Mafse, indem beim Eindampfen einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten Lösung von Natriumdimolybdat — $Na_2Mo_2O_7$ — sich nur vereinzelte Krystalle von der Form und Farbe des primären Kaliumpersulfomolybdats abschieden; auch wenn das Eindampfen des $Na_2Mo_2O_7$, um eine eventuelle Zersetzung des Natriumsulfhydrats zu vermeiden, nicht bei 100°, sondern bei 60 bis 70° vorgenommen wurde, konnte keine gröfsere Ausbeute erzielt werden.

Beim Studium dieser, wie auch bei dem der anderen Sulfomolybdate wurde also dieselbe Beobachtung gemacht, wie sie R. Schneider **) an den von ihm untersuchten Schwefelsalzen machte, dafs nämlich im Allgemeinen die schwefelnatriumhaltigen den schwefelkaliumhaltigen Salzen an Beständigkeit erheblich nachstehen.

Persulfomolybdänsäure.

Beim Studium der Sulfosalze ist das Verhalten derselben gegen verdünnte Säuren immer von grofsem Interesse ge-

*) Journ. f. prakt. Chemie **14**, 150.

) Daselbst **21, 93.

wesen. In den meisten Fällen entwickelt sich hierbei allerdings Schwefelwasserstoff und das entsprechende Sulfid wird im wasserhaltigen Zustand abgeschieden, wie dieses nach R. Schneider (a. a. O.) geschieht, wenn man die Salze $K_2Fe_2S_3$, $Na_2Bi_2S_4$, $K_2Tl_2S_2$ u. s. w. mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Ein anderes Verhalten zeigen die Salze, welche als Sulfosäure ein Sulfid von stärker saurem Charakter enthalten, und im Besonderen diejenigen, in welchen dasselbe Metall, dessen höheres Sulfid die Sulfosäure bildet, als niederes Sulfid einen Theil der Sulfobasis ausmacht. So verwandelt sich Kaliumplatinsulfoplatinat, $K_2Pt_4S_6 = K_2S, (\overset{\prime\prime}{Pt}S)_3, \}\overset{IV}{Pt}S_2$ bei Einwirkung von Salzsäure allmählich ohne Schwefelwasserstoffententwicklung in ein $Pt_4S_6 = (\overset{\prime\prime}{Pt}S)_2\}(\overset{IV}{Pt}S_2)_2$, indem als Zwischenstufe, wie es scheint, eine Wasserstoffverbindung $H_2Pt_4S_6 = H_2S, (\overset{\prime\prime}{Pt}S)_3\}\overset{IV}{Pt}S_2$ entsteht und diese durch Oxydation an der Luft in Pt_4S_6 resp. Pt_2S_3 übergeht. Es liefsen sich noch mehrere Beispiele anführen, dafs derartige Sulfosäuren wie $H_2Pt_4S_6$ im freien Zustand nicht beständig sind, da sie Metallatome enthalten, welche als Schwefelverbindungen noch nicht ihr höchstes Sättigungsvermögen erreicht haben.

Umgekehrt darf man aus diesem Verhalten wohl den Schlufs ziehen, dafs eine gröfsere Beständigkeit denjenigen freien Sulfosäuren zukommt, welche Sulfosalzen entsprechen, in denen das nicht durch Wasserstoff ersetzbare Metall mit Schwefel gemäfs seiner höchsten Sättigungsfähigkeit schon verbunden ist.

Da es nicht wahrscheinlich war, dafs das Molybdän eine höhere Werthigkeit annehmen könnte, als die, welche durch die Zahl 8 ausgedrückt wird, so versprach eine Behandlung des primären Kaliumpersulfomolybdats mit verdünnten Säuren

eine freie Sulfosäure zu liefern. Eine Anzahl von Versuchen zeigte, dafs auf diese Weise in der That eine *Persulfomolybdänsäure* entsteht, und lieferte zugleich einen Beleg dafür, dafs das Molybdän gegen Schwefel im Besonderen keine höhere Werthigkeit als acht zeigen kann.

Mehrere gesondert dargestellte Lösungen von primärem Kaliumpersulfomolybdat wurden mit verdünnter Salzsäure beziehungsweise Essigsäure gefällt; und zwar ist die Analyse, welche unter I. angeführt ist, die einer mittelst fünfprocentiger Salzsäure gefällten Substanz, die unter II. ist mit einem durch einprocentige Salzsäure gefällten Product ausgeführt, und die unter III. und IV. entsprechen den durch Fällung mit verdünnter Essigsäure erhaltenen Substanzen. Nachdem sich auf Zusatz der Säuren zum Persulfomolybdat jener schon oben erwähnte durchscheinende rothe Niederschlag gebildet hatte, wurde die über ihm stehende Flüssigkeit mit einem Heber abgezogen, der Niederschlag *möglichst schnell* filtrirt und mit vorher ausgekochtem und dann auf circa 0° abgekühltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirte. Hierauf wurde die Substanz mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether und zuletzt einigemal mit *wasserfreiem* Aether gewaschen. Letzterer wurde im Vacuumexsiccator möglichst schnell entfernt und die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bis sie constantes Gewicht annahm, was sehr bald eintrat. Sie war vollständig frei von Kalium, enthielt nur Wasserstoff, Molybdän und Schwefel und lieferte bei der quantitativen Analyse folgende Resultate.

In hundert Theilen :

	Berechnet für H_2MoS_6	Gefunden			
Substanz gefällt durch		I. HCl(5pC.)	II. HCl(1pC.)	III. verd.	IV. Essigs.
Mo	37,21	37,59	37,58	37,50	37,10
S	62,02	61,71	61,89	62,25	62,10
H	0,77	—	0,92	0,81	0,89
	100,00	—	100,39	100,56	100,09.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dafs man durch Behandlung einer Lösung von primärem Kaliumpersulfomolybdat mit Essigsäure in der oben angegebenen Weise eine vollständig reine *Persulfomolybdänsäure* erhalten kann. Wird zur Fällung verdünnte Salzsäure verwendet, so zersetzt sich, wie dieses die Zahlen unter I. und II. zeigen, die Sulfosäure zum geringen Theil, indem eine Spur Schwefelwasserstoff frei wird. Letzteres konnte leicht dadurch bestätigt werden, dafs auf Zusatz einer salzsauren Lösung von arseniger Säure zu der über der durch Salzsäure gefällten Persulfomolybdänsäure stehenden Flüssigkeit eine geringe Fällung von Arsentrisulfid erhalten werden konnte. Das Filtrat der durch Essigsäure gefällten Sulfosäure dagegen bewirkte keinen solchen Niederschlag und verursachte auch in Lösungen von Bleiacetat keine Bräunung.

Erhitzt man die Persulfomolybdänsäure unter Luftabschlufs, so verliert sie, wie oben erwähnt, allmählich ein Molecul Schwefelwasserstoff und geht bei 140° schliefslich ganz in Molybdäntetrasulfid über. An der Luft erhitzt verwandelt sie sich unter Feuererscheinung schnell in Molybdänsäure.

In Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure ist sie unlöslich. Im feuchten Zustand voluminös und von rothbrauner Farbe, ist sie trocken braunschwarz, ballt sich zu spröden Klümpchen zusammen und giebt auf Porcellan einen dunkelzimmtbraunen Strich. Mit concentrirter Salzsäure gekocht verliert sie, wenn auch langsam, beständig Schwefelwasserstoff. Mit *concentrirter* Schwefelsäure giebt sie dieselbe Reaction wie das Molybdäntetrasulfid, indem sie sich in derselben beim Erwärmen zu einer rothgelben Flüssigkeit auflöst, welche sich unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd allmählich hellgelb färbt.

Durch Ammoniak wird die Persulfomolybdänsäure nicht angegriffen, wohl aber durch Natronlauge, in welcher sie sich

nach geringem Erwärmen mit gelber Farbe löst. Aus dieser Flüssigkeit kann durch Salzsäure wieder der viel erwähnte rothe durchscheinende Niederschlag gefällt werden. Wird jedoch die Lösung vorher etwas gekócht, so scheiden sich geringe Mengen von Schwefel ab und durch Salzsäure fällt ein Gemisch von Persulfomolybdänsäure und Molybdäntrisulfid.

Kalilauge wirkt langsamer als Natronlauge auf die Persulfomolybdänsäure ein und zwar wird ein Theil derselben zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, während der andere sich in ein gelbbraunes, schwer lösliches Pulver verwandelt.

Durch Kaliumsulfhydrat wird die Persulfomolybdänsäure in der Kälte *nicht* sofort angegriffen, beim Erwärmen jedoch leicht zu einer Flüssigkeit gelöst, die sich vollständig wie eine Lösung des primären Kaliumpersulfomolybdats verhält. Der Vorgang hierbei ist demnach folgender :

$$H_2MoS_5 + KHS = KHMoS_5 + H_2S.$$

Kaliummonosulfid löst die Persulfomolybdänsäure schon in der Kälte zu einer dunkelbräunlichrothen Flüssigkeit, welche analog der Bildung von $KHMoS_5$ wohl secundäres Kaliumpersulfomolybdat enthält :

$$H_2MoS_5 + K_2S = K_2MoS_5 + H_2S.$$

Zur Krystallisation konnte diese Lösung leider nicht gebracht werden, da Zersetzung eintrat.

Erhitzt man die Lösung von Persulfomolybdänsäure in Kaliummonosulfid zum Kochen, so tritt sofort Zersetzung ein, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt und zugleich Schwefel gemischt mit Molybdäntrisulfid abscheidet. Eine Lösung von primärem Kaliumpersulfomolybdat dagegen erhält sich beim Sieden längere Zeit ohne Zersetzung, woraus man ersieht, dafs die Lösungen secundärer Persulfomolybdate noch unbeständiger sind, als die der primären. In diesem Verhalten ist zugleich der Grund dafür zu suchen, dafs sich beim Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff übersättigten Lösung

von Kaliumdimolybdat nicht das secundäre Salz K_2MoS_5, sondern das primäre $KHMoS_5$ bildete.

Was die von Berzelius unter dem Namen Persulfomolybdate beschriebenen, jedoch *nicht analysirten* Substanzen anbetrifft, so betrachtete er dieselben als secundäre Salze, welche entsprechend der Formel $\overset{I}{R}_2S . MoS_4$ zusammengesetzt sind. Dieselben, nach den Vorschriften von Berzelius dargestellt, erwiesen sich jedoch weder als reine primäre, noch secundäre Persulfomolybdate, sondern als Gemische dieser mit den im Obigen beschriebenen Sulfo- und Oxysulfomolybdaten *).

Fragen wir nach der Existenz anderer freier anorganischer Sulfosäuren, so sehen wir, dafs durch die Untersuchungen von L. F. Nilson und O. B. Kühn jene einer Arsensulfo- und Zinnsulfosäure wahrscheinlich gemacht sind. Nach Nilson entsteht aus dem Natriumsalz $3Na_2S . As_2S_5$ bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren eine Sulfosäure $H_6As_2S_8$, welche sich jedoch schon beim Auswaschen in ein Gemisch von Arsenpentasulfid, Schwefel und Additionsproducten des Schwefelwasserstoffs und Arsenpentasulfids (wie vielleicht $H_2As_2S_6$) zersetzt und deshalb der Analyse nicht zugängig ist. Was die Sulfozinnsäure anbetrifft, so ist dieselbe beständiger und ihre Existenz wahrscheinlicher, jedoch hat O. B. Kühn von derselben nur eine Zinn- und eine Schwefelbestimmung ausgeführt.

Wenn man die von Kühn erhaltenen Werthe in Procente umrechnet, so wurden folgende Resultate erhalten :

	Berechnet für H_2SnS_3	von Kühn gefunden
Sn	54,59	55,65
S	44,48	45,01
H	0,93	—
	100,00	100,66.

*) Diese Thatsache führe ich besonders deshalb an, weil die *Persulfomolybdate von* Berzelius in fast allen gröfseren anorganischen Werken Aufnahme gefunden haben.

Es ist deshalb höchst wahrscheinlich, dafs bei der Zersetzung der Sulfostannate durch Säuren eine freie Sulfozinnsäure entsteht.

Aus dieser Uebersicht der Arbeiten über Schwefelverbindungen geht hervor, dafs *die Persulfomolybdänsäure die erste freie anorganische Sulfosäure* ist, deren Existenz mit Sicherheit constatirt ist. Im Besonderen ist sie in theoretischer Hinsicht von Interesse, da sie als ein Analogon zur Trisulfokohlensäure — CS_3H_2 — betrachtet werden kann.

Indem ich mir die Fortsetzung des eingehenden Studiums der Molybdän-Schwefelverbindungen vorbehalte, möchte ich noch erwähnen, dafs die Anwendung der in dieser Abhandlung zur Darstellung von Oxysulfo- sowie Sulfoverbindungen angegebenen Methoden auch auf die Verbindungen des *Mangans* und *Vanadins* beabsichtigt wird.

Durch Einwirkung von Sulfhydraten auf die entsprechenden Manganate in der Kälte werden nämlich Verbindungen (Oxysulfomanganate?), welche im auffallenden Licht grüngelb, im durchscheinenden röthlichgelb sind, durch Einwirkung von Sulfhydraten in der Wärme gleichmäfsige, grasgrüne Niederschläge erhalten.

Bei Weitem schönere Farbenreactionen zeigen die Vanadate. Versetzt man ein Metavanadat bei 90° mit geringen Mengen des entsprechenden Sulfhydrats, so erhält man einen hellgrünen Niederschlag, welcher beim Erhitzen der Flüssigkeit auf Siedetemperatur plötzlich eine schöne rothe Farbe (im durchscheinenden Licht) annimmt. Kocht man ein Vanadat mit *überschüssigem* Sulfhydrat, so erhält man in einer grünen Lösung einen amorphen saftgrünen Niederschlag. Leitet man dagegen Schwefelwasserstoff in die alkalischen Lösungen der Vanadate, so bilden sich bei Gegenwart von wenig Alkali die

rothbraunen Sulfovanadate in krystallisirtem Zustand, welche Berzelius *) nur verunreinigt erhalten hat und deshalb auch nicht analysirte. Andere Sulfovanadate lassen sich in prächtigen hochvioletten Krystallen bei längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und anderer Concentration der alkalischen Lösungen der Vanadate erhalten. Ein näheres Studium dieser Körper wird zugleich Aufklärung darüber verschaffen, welches von den durch die Untersuchungen W. E. Kay's **) festgestellten Sulfiden des Vanadins die beständigsten Verbindungen liefert, ob ferner wirklich Vanadinoxysulfide existiren und ihnen die Formeln $(V_2O_2)S_2$ und $(V_2O_2)S_3$ zukommen, was ja durch die letzten Arbeiten von W. E. Kay wieder in Frage gestellt wurde.

Ueber die Hydroparacumarsäure;

von *C. Stöhr.*

(Eingelaufen den 26. Mai 1884.)

Die Hydroparacumarsäure wurde zuerst von Hlasiwetz und Malin ***) dargestellt durch Reduction der aus Aloë erhaltenen Paracumarsäure, analog der von Hlasiwetz gewonnenen Hydrokaffeesäure aus der Kaffeesäure. Entsprechend ihrer Zusammensetzung wurde sie von ihnen als das dritte Glied mit der Melilotsäure (Hydroorthocumarsäure) und der Phloretinsäure in eine Reihe gestellt und ihrer Darstellung aus Paracumarsäure gemäfs mit Hydroparacumarsäure bezeichnet.

---

*) Pogg. Ann. **12**, 1.

) Diese Annalen **207, 50.

***) Daselbst **142**, 358.

Synthetisch wurde die Säure zwei Jahre später von Glaser und Buchanan*) aus der Paranitrozimmtsäure erhalten, durch Ueberführen derselben in die Paraamidohydrozimmtsäure und Zersetzen der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser. Hierdurch wurde ihre Constitution klar gestellt, die Hydroparacumarsäure als Paraoxyphenylpropionsäure erkannt. Eine zweite, wenn auch nicht directe synthetische Darstellung führten Tiemann und Herzfeld**) aus, indem sie ihre synthetisch aus dem Natriumsalz des Paraoxybenzaldehyds, entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhaltene Paracumarsäure der Reduction unterwarfen. Das Verhalten in der Natronschmelze untersuchten Barth und Schreder***) gelegentlich ihrer Versuche, durch Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf aromatische Säuren zu höher hydroxylirten Derivaten zu gelangen, wie dies bei einigen Phenolen gelungen war.

Fertig gebildet von der Natur wurde die Hydroparacumarsäure erst in letzter Zeit aufgefunden durch Baumann†) im Eiter verjauchter Peritonitis und, neben Paraoxyphenylessigsäure, im normalen menschlichen Harn. Hier tritt sie als Zersetzungsproduct des Eiweifses auf, in engerer Linie als erstes Zersetzungsproduct des im Darme aus dem Eiweifs abgespaltenen Tyrosins. Die experimentelle Bestätigung, die Zersetzung des Tyrosins durch Fäulnifsfermente so zu leiten, dafs unter Abspaltung von Ammoniak fast nur Hydroparacumarsäure gebildet wurde, gelang ebenfalls Baumann††). Dafs sie also auch aus dem bei der Eiweifszersetzung inter-

*) Zeitschrift für Chemie, 12. Jahrg., S. 193.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10, 66.

***) Daselbst **12**, 1259.

†) Daselbst **13**, 1881; Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 304 bis 322.

††) Daselbst **13**, 279.

mediär auftretenden Tyrosin gebildet würde, war natürlich und fand Bestätigung durch F. und H. Salkowsky*), die durch Fäulnifs von Fleisch die Hydroparacumarsäure erhielten. Wie nun dieselbe im Organismus weiter zerfällt, ob zunächst Paraäthylphenol (das mit dem sogenannten Phlorol aus der Phloretinsäure identisch sein müfste) oder Paraoxyphenylessigsäure entsteht, ist noch durch Versuche zu entscheiden. Die bei der Zersetzung des Eiweifses auftretenden stickstofffreien aromatischen Disubstitutionsproducte, wie Paraoxyphenylessigsäure, Parakresol, sind jedenfalls als Zersetzungsproducte der Hydroparacumarsäure, in letzter Linie des Tyrosins anzusehen, nach Analogie des Gährungsprocesses daraus entstanden durch Aufnahme von Sauerstoff und abwechselnde Abspaltung von Kohlensäure und Wasser; Endproduct dieser Zersetzung ist das Phenol.

Im Pflanzenreich scheint die Hydroparacumarsäure im Rhabarber vorzukommen; wenigstens zeigt ihr Aethyläther ganz den Geruch desselben.

Synthetische Darstellung der Hydroparacumarsäure.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Säure wurde der Paranitrozimmtsäureäthyläther verwendet. Solcher Aether vom Schmelzpunkt 137 bis 138° wird am Besten in Portionen von 30 bis 40 g in geräumigen Kolben in etwa der dreifachen Menge Alkohol suspendirt und mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt. Man giebt letztere beiden abwechselnd nach und nach zu und mäfsigt die Heftigkeit der ersten Reaction wenig oder gar nicht. Bei Fernhaltung von Wärmeentwicklung wird nur die Nitrogruppe reducirt, während die Seitenkette der Zimmtsäure intact bleibt. Um hierin Wasserstoffaddition zu veranlassen und die Zimmtsäure in die Hydrozimmtsäure über-

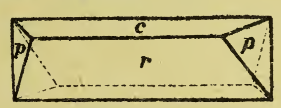
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 190.

zuführen, ist es geboten, den Reductionsprocefs unter der auftretenden Wärmeentwicklung möglich rasch verlaufen zu lassen. Ist der Nitroäther in Lösung gegangen und das doppelte der berechneten Menge Zinkstaub eingetragen nebst der entsprechenden Quantität Salzsäure, so lasse man noch etwa 24 Stunden stehen. Man filtrirt von unangegriffenem Zinkstaub ab, neutralisirt mit kohlensaurem Natron möglichst vollständig und fällt nun mittelst essigsauren Natrons das Zinkdoppelsalz der *Paraamidohydrozimmtsäure*. Das farblose oder schwach gelb gefärbte Salz ist blätterig-krystallinisch, löst sich sehr leicht in Salzsäure, kaum in kaltem, mehr in heifsem Wasser und in Alkohol.

Zur Ueberführung der Amidogruppe in Hydroxyl mittelst der Diazoverbindung ist es nicht nöthig, letztere zu isoliren, wie dies von Glaser und Buchanan geschehen, sondern man operire so, dafs dieselbe gleich zersetzt wird. Das Zinkdoppelsalz löst man in Portionen von 10 bis 12 g in verdünnter Schwefelsäure, worin es schwerer löslich als in Salzsäure, verdünnt noch mit etwas Wasser und setzt die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst nach und nach zu. Nach möglichster Entfernung überschüssiger salpetriger Säure mittelst Durchleiten von Luft erwärmt man zuerst vorsichtig auf dem Wasserbad, bis die Stickstoffentwicklung beginnt, dann stärker. Wird die Gasentwicklung schwächer, so führe man die Reaction auf freiem Feuer zu Ende. Auf diese Weise wird die Harzbildung ganz vermieden, oder sie tritt doch nur minimal auf, in welchem Fall man zweckmäfsig etwas Thierkohle zusetzt. Die so erhaltenen schwefelsauren Lösungen der Hydroparacumarsäure werden auf etwa ein Drittel des Volumens eingedampft und nun mit Aether mehrmals extrahirt. Nach Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein tiefgelbes oder roth gefärbtes Oel, das mit Wasser beim

Erwärmen rasch in Lösung geht*). Wird diese tiefgelbe Lösung mit Thierkohle entfärbt, so krystallisirt die Hydroparacumarsäure in schwach gelb gefärbten dünnen Prismen aus, oder in kleinen wohlausgebildeten Krystallen. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich die Säure in derben, gestreiften, fächerförmigen Aggregaten ab. Kaltes Wasser löst sie wenig, in warmem Wasser dagegen ist sie sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und besonders in Aether.

Aus der ätherischen Lösung wurden nach längerem Stehen wohlausgebildete prismatische Krystalle erhalten von schwach gelber Färbung. Herr Professor Dr. Carl Haushofer hatte die Güte, die Messung derselben vorzunehmen und theilt darüber Folgendes mit :



Krystallsystem : monoklin.

a : b : c = 1,4511 : 1 : 1,2773.

$\beta = 78^0 10'$

Flach prismatische, nach der Orthodiagonale gestreckte Krystalle der Combination 0P (001) = c, ∞P (110) = p, 2P∞ $(20\bar{1})$ = r. Die Mehrzahl der Krystalle zeigte matte, zum Theil etwas vertiefte Flächen; an zwei ziemlich gut spiegelnden

---

*) In einem Fall, wo die Reduction nur theilweise stattgefunden, löste sich der nach Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand nicht völlig in der für Hydroparacumarsäure zureichenden Menge Wasser. Dieser ungelöste Antheil ging aber leicht mit Alkohol in Lösung und krystallisirte auf Zusatz von etwas Wasser in schönen farblosen und glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt der *Paracumarsäure*, 206 bis 207°; die Analyse ergab auch hierfür stimmende Zahlen :

	Berechnet	Gefunden
C	65,85	65,66
H	4,87	5,01.

Der Versuch, in obiger Weise durch Reduction mit Zinkstaub, Fällen des Zinkdoppelsalzes u. s. w. aus der Paranitrozimmtsäure zu der schwerer zugänglichen Paracumarsäure zu gelangen, hatte nur harzige Producte zum Resultat, gleich den Versuchen von Bender, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2359.

Exemplaren stimmten die Messungen der Fundamentalwinkel bis auf 4 bis 5′ überein.

	Gemessen	Berechnet
(001) (110) = c : p =	*96°47′	—
(110) ($\bar{1}$10) = p : p =	*109°41′	— (orthodiagonale Prismenkante)
(001) ($\bar{2}$01) = c : r =	*110°45′	— (oben)
(110) (20$\bar{1}$) = p : r =	119°7′	119°13′.

Ebene der optischen Axe ist die Symmetrieebene; auf der Fläche c erscheint im Polariskop das Interferenzbild einer optischen Axe am Rande des Gesichtsfeldes (im stumpfen Winkel der Axen c und a).

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,212 g bei 100° getrocknet gaben 0,502 CO_2 und 0,120 H_2O.
0,243 g „ „ „ „ 0,579 „ „ 0,135 „

	Berechnet für $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65,06	64,61	65,02
H	6,02	6,13	6,17.

Der Schmelzpunkt der aus Aether erhaltenen Krystalle liegt bei 128° bis 129°; Hlasiwetz sowie Glaser und Buchanan geben 125° an, Salkowsky 125° bis 126°.

Als charakteristische Reactionen der Hydroparacumarsäure werden von Glaser und Buchanan das Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen Salpetersäure angegeben. Ein Tropfen Eisenchlorid soll nach ihnen eine blaue Färbung erzeugen, dann milchige Trübung und Harzabscheidung. In einer kalten wässerigen Lösung der Säure entsteht auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine blaugraue Färbung. Beim Stehen trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit allmählich, setzt aber kein Harz ab, sondern lichtgraue Flocken des Eisensalzes, die sofort und in gröfserer Menge entstehen beim Erwärmen. Die Harzabscheidung rührte also wohl von Verunreinigung der Säure her.

Salpetersäure wird wohl kaum als charakteristisches Rea-

gens gelten können. Hydroparacumarsäure bildet eben damit leicht Nitrosubstitutionsproducte wie alle Oxysäuren und wird weiter unten näher auf das diesbezügliche Verhalten eingegangen werden.

Als im Benzolkern hydroxylirte Verbindung giebt die Hydroparacumarsäure mit salpetriger Säure die Phenolreaction. Uebergiefst man die gepulverte Säure mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich allmählich unter schwacher vorübergehender Rothfärbung. Fügt man nun eine Spur Natriumnitrit zu, so entsteht eine tief braunrothe Färbung. Beim Verdünnen mit Wasser in tief goldgelb übergehend, wird dieselbe beim Erwärmen rein grün.

Mit Millon's Reagens auf Eiweifskörper zeigt sie dieselbe Reaction wie Tyrosin, welche Reaction also gleichfalls auf dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Benzolkern beruht. Eine wässerige Lösung der Säure wird tropfenweise mit möglichst neutraler Lösung von Quecksilbernitrat versetzt. In der Kälte bleibt die Lösung klar, beim Kochen aber scheidet sich ein weifser Niederschlag (bei nicht ganz neutraler Quecksilberlösung blafs rosa) ab. Hat man nun in einem Reagensglase voll Wasser einige Tropfen rauchender Salpetersäure nebst einem Körnchen Natriumnitrit gelöst und fügt von dieser Lösung einige Tropfen zu, so tritt tiefrothe Färbung (bei verdünnteren Lösungen fleischfarben) ein und ebenso färbt sich der Niederschlag dunkelroth. Beim Abkühlen nach dem Aufkochen wird die Flüssigkeit über dem dunkelrothen Niederschlag farblos.

Bezüglich des Verhaltens gegen alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) sind die Angaben von Hlasiwetz und von Glaser und Buchanan unrichtig. Die Fehling-sche Lösung wird durch Hydroparacumarsäure nicht reducirt.

Salze der Säure wurden bereits von Hlasiwetz und von Baumann dargestellt.

Das *Ammonsalz* ist sehr leicht löslich in Wasser und giebt beim Verdunsten der wässerigen Lösung strahlige, farblose Krystalle.

Das *Kupfersalz* bildet schöne blaugrüne Prismen.

Das *Silbersalz* fällt direct aus der wässerigen Lösung der Säure auf Zusatz von salpetersaurem Silber. Der Niederschlag hat amorphes Aussehen, unter dem Mikroskop erscheint er als Haufwerk feiner Nadeln. Das Salz färbt sich schwach am Licht und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die wässerige Lösung schwärzt sich am Licht.

	Berechnet für $HO . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . COOAg$	Gefunden
Ag	39,56	39,33.

Der *Aethyläther*, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung oder aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr auf 100° erhalten, ist ein ziemlich dickes Oel, mit dem Geruch nach Rhabarber.

Das *Amid* entsteht aus diesem Aether bei längerem Stehen mit Ammoniak in verschlossenem Gefäfs. Es scheidet sich dabei in schwach gefärbten, sehr charakteristisch verwachsenen Krystallnadelbüscheln ab, die in Wasser beim Erwärmen leicht löslich sind. Es sublimirt theilweise in der Hitze und zersetzt sich dann unter Ammoniakentwicklung.

Einwirkung von Brom.

Dibromhydroparacumarsäure.

Hlasiwetz erwähnt, dafs Bromwasser in einer wässerigen Lösung von Hydroparacumarsäure eine milchige Trübung erzeuge.

5 g Hydroparacumarsäure wurden in ungefähr der 60-fachen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst, abgekühlt, auf Eis gestellt und Bromwasser zugegeben. Die durch die ersten Tropfen erzeugte milchige Trübung verschwindet sogleich

wieder. Bei Zusatz von mehr Bromwasser bleibt und mehrt sich dieselbe; aufserdem bilden sich gelbliche harzige Abscheidungen, die indefs bei noch gröfserer Verdünnung fast völlig vermieden werden können. Bromwasser wurde so lange zugegeben, bis durch Ueberschufs Gelbfärbung eintrat; nachdem dieser Ueberschufs durch schweflige Säure weggenommen war, wurde möglichst rasch von den harzigen Abscheidungen abgegossen. Nach wenigen Minuten schon scheidet sich das Bromproduct in voluminösen weifsen Flocken ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Dieses Bromproduct löst sich in Wasser auch beim Kochen nur schwer, schmilzt dabei unter Wasser und scheidet sich wieder in grofsen, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken ab. Leicht löst es sich in Alkohol und krystallisirt daraus bei langsamem Verdunsten in wohlausgebildeten prismatischen Krystallen. Eisessig löst schon in der Kälte sehr leicht und versetzt man die heifse Lösung in Eisessig mit Wasser, so erhält man die Dibromhydroparacumarsäure beim Abkühlen in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 108°.

0,1922 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,0484 H_2O und 0,2358 CO_2.

	Berechnet für $OH . C_6H_2 . Br_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$	Gefunden
C	33,33	33,45
H	2,46	2,75.

Dasselbe Dibromid entsteht, wenn man die fein gepulverte Säure in einem Kölbchen mit Schwefelkohlenstoff übergiefst und Brom im Ueberschufs zugiebt (etwas über die doppelte Gewichtsmenge der angewandten Säure). Nach mehrtägigem Stehen wird der Schwefelkohlenstoff nebst dem überschüssigen Brom abgedunstet und das Bromproduct als farbloses Pulver erhalten, welches aus Essigsäure krystallisirt denselben Schmelzpunkt des in obiger Weise erhaltenen zeigt.

Bezüglich der Constitution dieses Bromderivats der Hydro-

paracumarsäure darf wohl mit grofser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dafs die beiden Bromatome in die Orthostellung zum Hydroxyl eingetreten sind, wofür auch die in der leichten Bildung neutraler Salze sich documentirende Verstärkung der sauren Eigenschaft des Hydroxylwasserstoffs spricht. Um näheren Aufschlufs darüber zu erhalten, wurde der Versuch gemacht, mittelst concentrirter Salpetersäure das Brom herauszunehmen und durch NO_2 zu substituiren, wie dies v. Gorup-Besanez*) beim Dibromtyrosin gelungen. Der Versuch hatte indefs nicht den gewünschten Erfolg und gelang es so nicht, zu dem entsprechenden Dinitrosubstitutionsproduct zu gelangen, für welches diese Constitution weiter unten nachgewiesen wird. Concentrirte Salpetersäure löst die Dibromhydroparacumarsäure und scheidet sie, auch nach gelindem Erwärmen, auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Stärkeres Erhitzen bewirkt völlige Zersetzung bei Zusatz von salpetersaurem Silber unter Abscheidung von Bromsilber und kann so leicht der ganze Bromgehalt in Form von Bromsilber erhalten werden.

Neutrale Salze.

Die neutralen Salze der Dibromhydroparacumarsäure mit Alkalien und alkalischen Erden sind leicht, die der Schwermetalle dagegen sehr schwer löslich in Wasser. Sie werden am besten erhalten mit Hülfe des Ammoniaksalzes.

Das *Ammoniaksalz,* $NH_4O . C_6H_2Br_2 . CH_2 . CH_2 . COONH_4$, stellt man am zweckmäfsigsten dar durch Lösen der Säure in wenig heifsem Alkohol, worin sie ja sehr leicht löslich, und Zugabe von Ammoniak. Das Ammoniaksalz krystallisirt sofort in farblosen Nadeln aus, während beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Säure in Ammoniak unter Dunkelfärbung theilweise Zersetzung eintritt.

---

*) Diese Annalen **125**, 286.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Berechnet für $NH_4O . C_6H_2Br_2 . CH_2 . CH_2 . COONH_4$		Gefunden
N	7,82	7,46.

Das *Silbersalz,* $AgO . C_6H_2Br_2 . CH_2 . CH_2 . COOAg$, wird aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes, nicht der Säure selbst, durch salpetersaures Silber als farbloser amorpher, am Licht sich dunkelfärbender Niederschlag erhalten, der auch in kochendem Wasser nur sehr wenig Löslichkeit zeigt. Mit ganz verdünnter Salpetersäure schon scheidet sich in der Hitze das Brom mit dem Silber als Bromsilber ab, durch längeres Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird alles Brom in Form von Bromsilber erhalten.

0,2434 g gaben 0,1670 Bromsilber, entsprechend 0,0710 Br.

0,1717 g „ 0,0218 H_2O und 0,1282 CO_2.

Berechnet für $AgO . C_6H_2Br_2 . CH_2 . CH_2 . COOAg$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	20,07	—	20,36
H	1,11	—	1,39
Br	29,72	29,17	—

Das *Kupfersalz* fällt aus selbst sehr verdünnten Lösungen des Ammoniaksalzes und der Säure selbst als schmutziggelber, amorpher Niederschlag.

Essigsaures Blei giebt mit der Lösung des Ammonsalzes ein farbloses amorphes, auch in kochendem Wasser nahezu unlösliches Bleisalz,

Eisenchlorid einen schmutziggrauen amorphen Niederschlag, beim Kochen theilweise mit gelber Farbe löslich.

Einwirkung von Salpetersäure.

Wie alle Oxysäuren, besonders die Phenolsäuren, so zeigt auch die Hydroparacumarsäure grofse Neigung Nitrosubstitutionsproducte zu bilden. Beim Eintragen der gepulverten Säure in reine concentrirte Salpetersäure bildet sich sofort die Dinitrosäure. Um nur ein einfach nitrirtes Product zu

erhalten, bedarf es besonderer Verdünnung der Salpetersäure. Bei Anwendung concentrirter Säure erhält man ein Gemisch von einfach und zweifach nitrirter Substanz selbst in dem Fall, wo durch gute Kühlung dafür gesorgt wird, dafs die Temperatur während des Nitrirungsprocesses 0° nicht überschreitet. Bei den nicht wesentlich verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen beider Körper ist deren Trennung durch fractionirte Krystallisation kaum möglich.

Dinitrohydroparacumarsäure.

Zur Darstellung des Dinitrosubstitutionsproducts trägt man fein gepulverte Hydroparacumarsäure in die zehnfache Gewichtsmenge reiner concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 und von gewöhnlicher Temperatur. Hierbei löst sich die Säure unter gelbrother Färbung und kann man mit dem Eintragen rasch vorgehen. Sollte bei der Operation die Temperatur bis zur Gasentwicklung sich steigern, so kühle man mit Eis. Zweckmäfsiger erscheint es, die zur Nitrirung in Verwendung kommende Salpetersäure gleich in eine gröfsere Schale mit Wasser zu stellen. Ein zu hoch Steigen der Temperatur wird hierdurch vermieden und die Ausbeute an Dinitrosäure die günstigste. Nach beendigtem Eintragen beginnt alsbald die Krystallisation und das Ganze erstarrt zu einem Krystallbrei. Zur vollständigeren Abscheidung des Nitroproducts giefst man in ein mehrfaches Volumen Wasser.

Mit viel heifsem Wasser, etwa der hundertfachen Menge, in Lösung gebracht, krystallisirt aus der gelbrothen Flüssigkeit schon in Bälde die Dinitrosäure in schönen, oft mehrere Centimeter langen Krystallaggregaten von sehr charakteristischem Aussehen, kammförmig gezahnt oder in farnkrautähnlichen Blättern. Ueberhaupt zeigt die Säure grofses Krystallisationsvermögen und krystallisirt schon in geringen Mengen und aus verdünnten Lösungen in den charakteristischen farn-

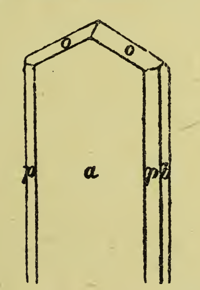
krautartigen Blättern von gelber Farbe mit starkem Glanze. Nach einmaligem Umkrystallisiren bleibt der Schmelzpunkt constant 137,5°.

Die Dinitrohydroparacumarsäure ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, noch weniger in säurehaltigem. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Säuren in blafsgelben krystallinischen Flocken abgeschieden. Auch in heifsem Wasser löst sie sich nur in kleinen Quantitäten und färbt diese Lösung Haut, Gewebe und andere damit in Berührung kommende Gegenstände dauernd und so intensiv gelb wie Pikrinsäure.

Alkohol löst die Säure rasch und leicht beim Erwärmen, ebenso Essigsäure und besonders Eisessig. Aus der Lösung in Essigsäure scheidet sie sich in mehrere Centimeter langen und bis zu $^1/_2$ Centimeter breiten, flachen, schief abgeschnittenen Krystallen ab, ohne deutlich ausgebildete Flächen, aus Eisessig in wohlausgebildeten flachprismatischen Krystallen mit starkglänzenden Flächen.

Trocken erhitzt schmilzt sie zunächst, färbt sich dunkel und verpufft ziemlich heftig und unter Feuererscheinung.

Die aus Eisessig erhaltenen Krystalle hatte Herr Prof. Dr. Carl Haushofer die Güte zu messen :



Krystallsystem : rhombisch.

a : b : c = 0,9478 : 1 : 0,5429.

Flachprismatische Krystalle, an welchen die Flächen $\infty\bar{P}\infty$ (a), ∞P (p) und $\breve{P}\frac{4}{5}$ (o) vorherrschen; untergeordnet fanden sich noch $\infty\breve{P}\infty$ (b) und die Brachypyramiden $\breve{P}\frac{7}{5}$ und $\breve{P}2$.

Unvollkommen spaltbar nach $0P$.

				Gemessen	Berechnet
$\infty\bar{P}\infty$	:	∞P	=	*136°32′	—
$\infty\bar{P}\infty$	:	$\check{P}\frac{4}{3}$	=	*122°11′	—
$\check{P}\frac{4}{5}$	:	$\check{P}\frac{4}{3}$	=	132°15′	132°22′ (vordere Polkante)
$\infty\bar{P}\infty$	:	$P\frac{7}{5}$	=	110°0′	109°47′
$\infty\bar{P}\infty$	:	$\check{P}2$	=	104°0′	104°8′.

Die Säure krystallisirt wasserfrei.

0,324 g bei 100° getrocknet gaben 0,502 CO_2 und 0,100 H_2O.
0,216 g gaben 0,065 H_2O, CO_2 ging verloren.
0,284 g gaben 27,5 cbcm N von 8,5° bei 718 mm.

	Berechnet für $OH . C_6H_2(NO_2)_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C	42,19	42,28	—	—
H	3,12	3,39	3,24	—
N	10,94	—	—	10,99.

Um Aufschlufs zu erhalten über die Constitution der Verbindung resp. die Stellung der Nitrogruppen im Benzolkern wurde die Dinitrosäure der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad tritt ziemlich heftige Reaction ein unter starker Wärmeentwicklung, bis die Nitrosäure vollständig in Lösung gegangen ist. Man unterstütze nun die Reaction durch Erwärmen, bis alles Zinn gelöst. Beim Abkühlen krystallisirt das Zinndoppelsalz der chlorwasserstoffsauren Diamidohydroparacumarsäure aus concentrirter Lösung in Nadeln, aus weniger concentrirter in farblosen, wohlausgebildeten, prismatischen Krystallen von beträchtlicher Gröfse; es ist leicht löslich in Wasser. Die heifse wässerige Lösung desselben wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, der Niederschlag von Schwefelzinn mit Wasser ausgekocht und so zwei Flüssigkeiten erhalten, aus denen sich bei vorsichtigem Eindampfen auf ein sehr kleines Volumen, wobei grünliche und braune Färbungen eintraten, ein blätterig-krystallinisches salzsaures Salz der Diamidosäure abschied. Die freie Säure hieraus darzustellen gelang nicht.

Ein Hydrocarbostyrilderivat, ein inneres Anhydrid hatte sich also bei der Reduction nicht gebildet und befindet sich also auch wohl keine der beiden Nitrogruppen in der Orthostellung zur Seitenkette. Möglich ist also nur noch Metastellung der Nitrogruppen zur Seitenkette, resp. Orthostellung zum Hydroxyl, was auch durch die Ueberführung der Dinitrosäure in Dinitromethylhydroparacumarsäure und Oxydation derselben zu Dinitroanissäure seine Bestätigung finden soll.

Salze und Aether.

Durch ihre Salze und Aether charakterisirt sich die Dinitrohydroparacumarsäure als eine ausgesprochen zweibasische Säure, wenn sie auch mit den einbasischen noch das gemein hat, beim Aetherificiren mit Chlorwasserstoff nur Monoäther zu geben. Das stark ausgeprägte carboxylähnliche Verhalten des Hydroxyls hat seinen Grund in den beiden benachbarten Nitrogruppen, wie ja auch das Trinitrophenol eine ausgesprochene Säure ist. Uebrigens zeigt das neutrale Ammonsalz keine Beständigkeit und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen an der Luft, rascher beim Erwärmen unter Abgabe von Ammoniak in das saure Salz über.

Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen, *saure* und *neutrale*, wovon die ersteren noch die Eigenschaften einer starken Säure besitzen, indem sie aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure frei machen.

Ebenso bildet sie zwei Reihen von Aethern, deren eine durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, denselben Säurecharakter zeigt wie die sauren Salze. Die neutralen Aether erhält man am zweckmäfsigsten durch Behandeln der Silbersalze der sauren Aether im trockenen Zustand mit Alkyljodid.

Die Aether sind schwächer gefärbt als die Säure, die Salze dagegen besitzen intensivere Farbe und variiren darin von gelb bis roth. Beide verpuffen beim Erhitzen, doch weniger heftig als die Säure selbst.

Welches Wasserstoffatom, ob das des Carboxyls oder das des Hydroxyls bei den sauren Salzen durch Metall substituirt ist, wurde durch das saure Silbersalz festgestellt und das an sich schon Wahrscheinlichste, dafs das Metall sich im Carboxyl befindet, bestätigt. Dieses Salz wird nämlich durch Jodmethyl in den sauren, durch Aetherificiren mit Salzsäuregas entstehenden Aether übergeführt, der nachgewiesenermafsen das Alkoholradical im Carboxyl enthält, dem also die stärkere Acidität, wie auch zu erwarten, zukommt.

Die *sauren Salze* stellt man am zweckmäfsigsten mit Hülfe des sauren Ammoniaksalzes dar.

Das *saure Ammoniaksalz*, $OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_2.CH_2.COONH_4$, erhält man durch Abdampfen der Säure mit Ammoniak zur Trockne, oder man löst die Dinitrosäure in Alkohol und versetzt diese alkoholische Lösung mit Ammoniak. Dabei scheidet sich das *neutrale* Salz in gelbrothen Flocken aus, die bald krystallinisch werden. Zusatz von Aether, in welchem es fast unlöslich, bewirkt ziemlich vollständige Abscheidung. Beim Trocknen an der Luft oder im Exsiccator verliert dieses neutrale Salz Ammoniak und geht vollständig in das saure Salz über.

In Wasser sehr leicht und mit intensiv rother Farbe löslich, krystallisirt es nur aus sehr concentrirten Lösungen in rothgelben Nadeln, schöner beim Vermischen der wässerigen Lösung mit Alkohol oder aus Alkohol selbst. Die zarten langen Nadeln verfilzen leicht auf dem Filter; sie schmelzen unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 230°.

0,1756 g bei 100° getrocknet gaben 0,2525 CO_2 und 0,0708 H_2O.

0,1478 g (aus neutralem Salz nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator) gaben 0,2134 CO_2 und 0,0634 H_2O.

0,1252 g gaben 16,6 cbcm N bei 16° und 756,5 mm.

Berechnet für $OH . C_6H_2(NO_2)_2 . CH_2 . CH_2 . COONH_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39,56	39,21	39,51	—
H	4,02	4,44	4,75	—
N	15,38	—	—	15,37.

Das *Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in kleinen orangegelben, warzenförmig gruppirten Nadeln.

Das *Kalksalz* ist am schönsten und krystallisirt bei Zusatz von Chlorcalcium zu der nicht zu concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes in schönen, rothgelben, prismatischen Krystallen.

Das *Eisensalz* bildet licht rothbraune, amorphe Flocken.

Das *Bleisalz* citronengelbe, mikroskopische Nadeln, die auch in kochendem Wasser kaum löslich sind.

Essigsaures Kupfer erzeugt in der Lösung des Ammoniaksalzes einen hellgelben Niederschlag, der allmählich, rasch beim Erwärmen, braungelb wird.

Das *Silbersalz*, $HO . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOAg$, wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch salpetersaures Silber in rothgelben Flocken gefällt, die rasch krystallinische Structur annehmen. Aus Wasser, in dem es beim Kochen ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es in schönen, glänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln von rothgelber Farbe.

Der Versuch, dieses Salz mittelst der berechneten Menge frisch gefällten kohlensauren Silbers darzustellen, gelang nicht. Zum Theil bildet sich dasselbe, doch entsteht auch das neutrale Salz und bleibt freie Säure. Der Versuch wurde mehrmals mit gleichem Erfolg gemacht.

0,2011 g gaben 0,0782 AgCl, entsprechend 0,0588 Ag.

	Berechnet für $HO . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOAg$	Gefunden
Ag	29,75	29,23.

Durch Ueberführen dieses Silbersalzes in den Monoäther wurde, wie schon bemerkt, nachgewiesen, dafs das Silber in diesem sauren Salz den Wasserstoff des Carboxyls vertritt.

Das trockene Silbersalz reagirt mit Jodmethyl auch beim Erwärmen auf dem Wasserbad und am Rückflufskühler nicht. Es wurde daher unter Zusatz von absolutem Alkohol einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Das Silbersalz war nun unter Abscheidung von Jodsilber zersetzt, doch zeigte sich, dafs nicht der Methyläther, sondern durch eine Umsetzung der in gelben Blättern vom Schmelzpunkt 74° krystallisirende Aethyläther sich gebildet hatte, dessen Constitution später erörtert werden wird.

Die *neutralen Salze* kann man erhalten mit Hülfe des rasch zu verwendenden Ammoniaksalzes, oder direct durch Wechselzersetzung mittelst der kohlensauren Salze.

Das *neutrale Ammoniaksalz*, $NH_4O . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COONH_4$, fällt, wie schon oben angeführt, aus der alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz von Ammoniak in gelben Nadeln, die mit Aetheralkohol gewaschen und rasch getrocknet werden müssen.

0,1988 g gaben 32,8 ccm N bei 15,5° und 752,6 mm.

	Berechnet für $NH_4 . O . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COONH_4$	Gefunden
N	19,31	19,07.

Nach eintägigem Stehen im Exsiccator wurden 18,2 und nach zweitägigem Stehen nur noch 16,51 pC. N erhalten.

Das *neutrale Silbersalz*, $AgO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOAg$, wurde erhalten durch Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit einem Ueberschufs der berechneten Menge frisch gefällten kohlensauren Silbers. Aus der heifs filtrirten Lösung scheidet sich das Salz rasch in kugelig gruppirten, dunkelrothen Nadeln aus. Es ist in Wasser schwerer löslich und viel dunkler gefärbt als das saure Silbersalz. In Alkohol löst es sich noch viel weniger.

0,2935 g bei 120° getrocknet gaben 0,1768 AgCl, entsprechend 0,1330 Ag.

Berechnet für $AgO \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOAg$		Gefunden
Ag	45,95	45,31.

Mit Hülfe dieses neutralen Silbersalzes nun kann man zu den neutralen Aethern gelangen. Das trockene Salz mit Jodäthyl übergossen, reagirt schon nach wenigen Augenblicken unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Abscheidung von Jodsilber. Ein Erwärmen ist nicht mehr nöthig; durch Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls wird die Umsetzung völlig zu Ende gebracht. Man kocht nun mit Alkohol aus, dampft die alkoholischen Auszüge etwas ein und scheidet den Aether durch Eintragen in Wasser ab. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron zeigte sich nur ganz geringe Gelbfärbung, herrührend von Spuren des sauren Aethers.

Der abgeschiedene farblose Aether wird aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt und so in flachen farblosen Nadeln oder Blättern erhalten vom Schmelzpunkt 49 bis 50°, dem Schmelzpunkt des Diäthyläthers.

Uebrigens wurde zur Darstellung der neutralen Aether ein anderer Weg gewählt. Es wurden zuerst die sauren Aether dargestellt mittelst Salzsäuregas und die Silbersalze dieser letzteren mit Jodmethyl resp. Jodäthyl zersetzt.

Die *sauren Aether* bilden sich, wie bereits erwähnt, auf die gewöhnliche Weise beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholischen Lösungen der Säure. Nach dem Ausfällen mit Wasser werden sie durch Umkrystallisiren sofort rein erhalten.

Der *Methyläther*, $HO . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOCH_3$, aus der Lösung der Säure in Methylalkohol erhalten, ist in reinem Zustand fast farblos, ertheilt aber den Lösungsmitteln stets hellgelbe Farbe. In Alkohol löst er sich beim Erwärmen leicht und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Wasser löst

ihn in der Kälte gar nicht und auch beim Erhitzen nur sehr schwer. Diese wässerige Lösung setzt ihn beim Erkalten in langen, farblosen, spröden Nadeln ab. Am schönsten krystallisirt er aus einer Mischung von Alkohol und Wasser. Die so erhaltenen mehrere Centimeter langen farblosen Nadeln schmelzen bei 87°. Nach Abgiefsen der Mutterlauge müssen dieselben sofort einigemal mit Wasser abgewaschen werden, andernfalls sie sich an der Luft rasch gelbroth färben. Bei längerem Aufbewahren färbt sich übrigens der Aether gleichwohl gelb. Als charakteristisch ist diese Färbung jedoch nicht anzusehen, da viele Nitroverbindungen diese Eigenschaft zeigen; vielleicht beruht sie auch auf theilweiser Verseifung des Aethers.

0,1827 g gaben 0,2958 CO_2 und 0,0655 H_2O.

	Berechnet für $HO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOCH_3$	Gefunden
C	44,44	44,17
H	3,70	3,99.

Der *Aethyläther*, $HO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, auf gleiche Weise mittelst Aethylalkohol dargestellt, ist gelb gefärbt, in Alkohol leichter löslich als der vorige und krystallisirt daraus in citronengelben, blätterigen Krystallformen mit starkem Glanz, langsam abgeschieden in wohlausgebildeten, sechsseitigen, dünnen Tafeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, löst er sich auch in kochendem nur äufserst schwierig, schwieriger als der Methyläther. Er färbt wie die Säure gelb und wird beim Aufbewahren gleichfalls zum Theil dunkler gelb. Sein Schmelzpunkt liegt bei 74 bis 75°.

0,1953 g gaben 0,3313 CO_2 und 0,0776 H_2O.

	Berechnet für $HO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOC_2H_5$	Gefunden
C	46,47	46,23
H	4,22	4,40.

Beide Aether zeigen noch das Verhalten einer Säure. In kohlensaurem Natron lösen sie sich unter Kohlensäureentwick-

lung. Aus der rothen Lösung werden sie durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Aetzende Alkalien verseifen sie in der Wärme rasch; die so erhaltene Säure zeigt aber schmutziggelbe Farbe, was bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser in gleichem Volumverhältnifs zur Verseifung nicht der Fall.

Um auch den Phenolwasserstoff zu ätherificiren und so die neutralen Aether zu erhalten, wurden die sauren Aether in die entsprechenden Silbersalze verwandelt. Denn während die nicht nitrirten Oxysäuren leicht durch Erhitzen der Monoäther mit der berechneten Menge Kalihydrat und Alkoholjodid unter Zusatz von Alkohol im zugeschmolzenen Rohr in die neutralen Aether übergeführt werden können, tritt unter diesen Umständen bei Nitroxysäuren unter dem Einflufs des Kali's Zersetzung ein. Die Silbersalze der sauren Aether aber setzen sich mit den Alkoholjodiden rasch und quantitativ in die neutralen Aether um.

Das *Silbersalz des Methyläthers*, $AgO . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOCH_3$, kann man aus dem Kalisalz desselben darstellen durch Wechselzersetzung mit salpetersaurem Silber. Zweckmäfsiger und schneller gelangt man zum Ziel bei Anwendung von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem kohlensaurem Silber.

Das Verfahren hierbei ist am besten Folgendes : Da der Monoäther unter Wasser schmilzt und dann nur sehr schwer und in grofsen Quantitäten Wasser sich löst, so bringe man denselben zuvor in Portionen von 5 bis 6 g mittelst Alkohol in Lösung unter Erwärmen und trage diese Lösung dann vorsichtig in nahe ans Sieden erhitztes Wasser ein; Wasser und Alkohol etwa im Verhältnifs von 3 : 1. Der Aether bleibt nun in Lösung und man giebt das kohlensaure Silber in kleinem Ueberschufs über die berechnete Menge zu. Sofort beginnt die Kohlensäurentwicklung; man führt die Reaction

durch gelindes Erwärmen zu Ende, was nach 10 bis 15 Minuten geschehen, und filtrirt nun die intensiv rothe Lösung von dem überschüssigen Silbercarbonat heifs ab.

Das Silbersalz krystallisirt in Bälde aus der wässerig-alkcholischen Lösung in zarten, verzweigten, zu grofsen Kugeln von schwammartigem Aussehen gruppirten Nadeln von zinnoberrother Farbe. Durch Eindampfen der Mutterlaugen erhält man noch beträchtliche Mengen. Wie aus seiner Darstellung hervorgeht, ist es also in Wasser wie in Alkohol ziemlich leicht löslich.

0,1301 g gaben 0,1508 CO_2 und 0,0306 H_2O.

	Berechnet für $AgO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOCH_3$	Gefunden
C	31,83	31,59
H	2,38	2,61.

Das *Silbersalz des Aethyläthers*, $AgO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, wird in derselben Weise dargestellt wie das vorige, mittelst frisch gefälltem kohlensauren Silber. Es krystallisirt schöner als jenes in dunkelrothen, gut ausgebildeten, verzweigten Nadeln, welche zu Büscheln oder Kugeln gruppirt sind von oft mehreren Centimetern Durchmesser. Seine Farbe ist dunkler, seine Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Alkohol so ziemlich dieselben wie die des Silbersalzes des Methyläthers.

0,3065 g lufttrocken gaben 0,1095 AgCl, entsprechend 0,0824 Ag.

	Berechnet für $AgO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOC_2H_5$	Gefunden
Ag	27,62	26,88.

Es soll nun noch der Beweis geführt werden, dafs den vorstehend beschriebenen sauren Aethern (und deren Silbersalze) die angenommene Constitution wirklich zukommt, und nicht etwa der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch das Alkoholradical vertreten ist.

Diese an und für sich schon wahrscheinlichere Constitution

wird bewiesen durch das Verhalten der Aether gegen Ammoniak.

H. Salkowski*) hat nämlich für eine Anzahl mehrfach nitrirter Benzolderivate, welche an Stelle eines Benzolwasserstoffs die Gruppen OCH_3 oder OC_2H_5 enthalten, den Nachweis geliefert, dafs dieselben bei Einwirkung von Ammoniak die Aethoxylgruppen gegen Amid NH_2 austauschen. Enthalten diese Körper zugleich die Aethergruppen $COOCH_3$ oder $COOC_2H_5$, so werden diese von Ammoniak entweder gar nicht angegriffen, oder es entsteht das betreffende Ammoniaksalz, nie aber das Säureamid oder gar ein Diamidokörper.

Bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak bleiben die Aethergruppen $COOCH_3$ resp. $COOC_2H_5$ völlig intact und findet nur die Substitution von OCH_3 resp. OC_2H_5 durch NH_2 statt.

Behandelt man nun die fraglichen Aether mit alkoholischem Ammoniak in der Hitze, so erhält man schön krystallisirende Verbindungen, die Ammonsalze der Aether, aus denen Säuren wieder die unveränderten Aether abscheiden.

Bei Anwendung von wässerigem Ammoniak und längerem Erhitzen tritt zum kleinen Theil Verseifung ein unter Bildung von dinitrosaurem Ammoniak.

Die Constitution der Aether ist also die angenommene, wofür später noch weitere Belege beigebracht werden durch den Methyläthyläther und den Dimethyläther, ersterer aus dem Silbersalz des Aethyläthers, letzterer aus dem des Methyläthers durch jedesmaliges Behandeln mit Jodmethyl erhalten. Beide geben beim Verseifen mit Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und Wasser die Dinitromethylhydroparacumarsäure.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 870, 873; **5**, 872; **6**, 139.

Die *neutralen Aether* nun bilden sich aus den oben beschriebenen Silbersalzen leicht beim Behandeln mit Alkoholjodiden.

Dimethyläther, $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOCH_3$. — Das trockene Silbersalz des Methyläthers wird in einem Kölbchen mit Jodmethyl übergossen. Nach wenigen Augenblicken beginnt unter lebhafter Erwärmung die Zersetzung und ist es nun geboten mit Wasser zu kühlen, um Verlust von Jodmethyl zu vermeiden. Erwärmen am aufgerichteten Kühler ist nicht mehr nöthig. Nach Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls trennt man den gebildeten Aether vom Jodsilber durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, dampft die alkoholischen Auszüge etwas ein und giefst in Wasser. Zweckmäfsig setzt man letzterem etwas Alkali zu, um etwa vorhandene Spuren von saurem Aether in Lösung zu halten. Der so abgeschiedene Dimethyläther ist farblos und rein. In Alkohol löst er sich beim Erwärmen leicht, er krystallisirt daraus auf Zusatz von etwas Wasser in langen, farblosen, gestreiften, prismatischen Nadeln, ähnlich dem Harnstoff. Schmelzpunkt 53°.

0,1319 g gaben 0,2231 CO_2 und 0,0535 H_2O.

	Berechnet für $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOCH_3$	Gefunden
C	46,47	46,09
H	4,22	4,47.

Der *Methyläthyläther*, $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, aus dem trockenen Silbersalz des Aethyläthers mittelst Jodmethyl wie der vorige erhalten. Er ist in alkalihaltigem Wasser abgeschieden farblos, löst sich in Alkohol schwerer als der vorige mit schwach gelber Farbe und krystallisirt daraus in farblosen, glänzenden Nadeln. In Wasser ist er nur äufserst wenig löslich. Aus einer heifsen, mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung krystallisirt der Aether beim Abkühlen am schönsten in langen, spröden, glänzenden Nadeln

vom Schmelzpunkt 71°, im äufseren Habitus dem Monomethyläther sehr ähnlich.

0,2865 g gaben 0,5065 CO_2 und 0,1295 H_2O.

	Berechnet für $CH_3O . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5$	Gefunden
C	48,32	48,20
H	4,69	5,02.

Aethylmethyläther, $C_2H_5O . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOCH_3$.

Zersetzt man das trockene Silbersalz des Monomethyläthers mit Jodäthyl in der angegebenen Weise und giefst die eingedampften alkoholischen Auszüge behufs Abscheidung und Reinigung in alkalihaltiges Wasser, so entsteht nur eine geringe Abscheidung und diese in Form eines Oels. Die von letzterem getrennte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Schwefelsäure die später zu beschreibende Methyläthersäure der Dinitrohydroparacumarsäure ab. Der Aether hatte sich also zum gröfsten Theil in dem alkalihaltigen Wasser verseift, wohl deshalb, weil er in der flüssigen Form leichter angegriffen wird. Die ölige Abscheidung erstarrte erst nach längerer Zeit krystallinisch und beim Umkrystallisiren aus Alkohol setzte sich der Aether gleichfalls wieder in kleinen Oeltröpfchen ab. Erst auf Zusatz von Schwefelsäure wurde er zur Krystallisation gebracht.

Zur Vermeidung der flüssigen Abscheidung giefst man die alkoholischen Auszüge auf Eis und kann dann nachträglich Alkali zur Reinigung zugeben. Der so erhaltene Aether krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in langen, farblosen, spröden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 36° liegt.

0,1550 g gaben 0,2733 CO_2 und 0,0681 H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5 . O . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOCH_3$	Gefunden
C	48,32	48,06
H	4,69	4,83.

Der *Diäthyläther*, $C_2H_5O . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5$, in gleicher Weise wie die bisherigen aus dem Silbersalz des Monoäthyläthers mittelst Jodäthyl erhalten, zeigt gleichfalls die Tendenz, sich ölig abzuscheiden, was in der oben erwähnten Weise vermieden werden kann. Er ist wie der vorige schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von Wasser in farblosen, glänzenden, flachen Nadeln oder Blättern ab, die bei 49 bis 50° schmelzen.

Die beiden letzten neutralen Aether, welche das Aethoxyl im Benzolkern enthalten, zeigen nicht nur niedrigere Schmelzpunkte als die beiden ersten, welche Methoxyl an gleicher Stelle enthalten, sondern ihr äufserer Habitus ist auch ein von jenen verschiedener und kommt beiden die Tendenz zu, sich ölig abzuscheiden.

Die Analyse des Diäthyläthers ergab :

0,1603 g gaben 0,2923 CO_2 und 0,0766 H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5O . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5$	Gefunden
C	50,00	49,71
H	5,12	5,30.

Bei dem Versuch, von diesen Aethern durch Verseifung der Gruppen $COOCH_3$ resp. $COOC_2H_5$ zu den Aethersäuren zu gelangen, traten beim Eintragen in alkoholisches Kali prächtige und sehr intensive Blaufärbungen ein. Um daher anderweitiger Zersetzung zu entgehen, vor allem, um nicht auch die Gruppen OCH_3 und OC_2H_5 zu verseifen, wurde der Versuch mit gleichen Volumen Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und Wasser gemacht.

Dinitromethylhydroparacumarsäure,

$CH_3O . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOH$.

Dieses Homologe der Dinitroanissäure entsteht sowohl aus dem Methyläthyläther, als dem Dimethyläther. Man löst dieselben in heifsem Eisessig, giebt das gleiche Volumen

concentrirter Schwefelsäure im gleichen Volumen Wasser zu und erhitzt auf dem Wasserbad. Längeres Kochen auf freiem Feuer verseift auch die Methoxylgruppe im Benzolkern, unter Bildung von Dinitrosäure.

Verdünnt man nach dem Erhitzen mit Wasser, so krystallisirt beim Abkühlen die Aethersäure in farblosen, glänzenden, flachen, an den Enden zugespitzten, sehr charakteristisch gekreuzten oder sternförmig gruppirten Nadeln aus. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in kochendem nur sehr schwer, wobei sie zuvor unter Wasser schmilzt. Dagegen löst sie sich leicht in Alkohol. Aus der mit Alkohol versetzten wässerigen Lösung krystallisirt sie in mehrere Centimeter langen, dünnen, farblosen, glänzenden Blättern mit gezahnten Rändern. Bei Vergröfserung erscheinen dieselben als Aggregate an und übereinander gelagerter, langgestreckter flacher Prismen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bleibt der Schmelzpunkt constant bei 124°.

0,2105 g bei 100° getrocknet gaben 0,3425 CO_2 und 0,0715 H_2O.

	Berechnet für $CH_3O . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOH$	Gefunden
C	44,44	44,37
H	3,70	3,75.

Dinitroäthylhydroparacumarsäure,

$C_2H_5O . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOH.$

In gleicher Weise wie die vorige erhalten durch Verseifung des Diäthyläthers mittelst Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und Wasser. Beim Verdünnen mit Wasser krystallisirt sie in farblosen flachen Nadeln aus.

Sie löst sich kaum in kaltem Wasser und auch in kochendem nur schwer, wobei sie gleich der vorigen unter Wasser zuerst schmilzt. In Alkohol ist sie leicht löslich. Aus Wasser unter Zusatz von Alkohol krystallisirt sie in

mehrere Centimeter langen, dünnen, farblosen Nadeln, die bei 126° schmelzen.

Die bei der Darstellung des Aethylmethyläthers (siehe oben) erhaltene Säure zeigte sich hiermit identisch. Letztere wurde analysirt.

0,2902 g bei 100° getrocknet gaben 0,4928 CO_2 und 0,1132 H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	Gefunden
C	46,47	46,31
H	4,22	4,30.

Die *Salze* dieser beiden Säuren sind zumeist farblos, wie die oben beschriebenen Aether. Letztere können auch aus der Säure selbst erhalten werden auf die gewöhnliche Weise, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung derselben. Die Gruppen OCH_3 und OC_2H_5 zeigen also hier viel gröfsere Beständigkeit, als es bei dem niederen Homologen, der Dinitroanissäure, der Fall. Bei dem Versuch, diese mittelst Salzsäuregas zu ätherificiren, erhielt nämlich Salkowski*) den Monoäther der Dinitroparaoxybenzoësäure; die Methylgruppe des Phenoläthers war also abgespalten worden.

Im Allgemeinen zeigen ja die Alkoholäther der Phenole resp. der Oxysäuren grofse Beständigkeit, besonders gegen Alkalien, was für sie besonders charakteristisch ist gegenüber den ätherificirten Carboxylgruppen, die bekanntlich durch Alkalien leicht verseift werden. Der Eintritt von Nitrogruppen in den Benzolkern ändert die Festigkeitsverhältnisse dieser Alkoholäther völlig. Ihre Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Agentien wird eine viel geringere. Sie werden beweglicher, reactionsfähiger, welchen Einflufs mehrere Nitrogruppen auf andere, die Benzolwasserstoffatome substituirende Elemente oder Radicale stets ausüben.

---

*) Diese Annalen **163**, 59.

Die beiden Aethersäuren der Dinitrohydroparacumarsäure nun werden durch ätzende Alkalien beim Erwärmen rasch unter Abspaltung der Aethergruppen in die Dinitrosäure zurückgeführt. Kohlensaure Alkalien bewirken dieselbe Zersetzung, doch viel langsamer.

Ammoniak giebt die bemerkenswertheste Reaction, indem es bekanntlich die Aethergruppen durch die Amidogruppe substituirt und so die weiter unten zu beschreibende Dinitroparaamidohydrozimmtsäure bildet.

Gegen die Einwirkung von Mineralsäuren zeigen dagegen die beiden Aethersäuren gröfsere Beständigkeit. Durch längeres Kochen damit wird indefs die Aethergruppe gleichfalls abgespalten und Dinitrosäure regenerirt.

Dieselbe Zersetzung wird auch erreicht durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 160°.

Oxydation mittelst Chromsäuremischung.

Die Stellung der Nitrogruppen in der Dinitrohydroparacumarsäure wurde schon durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure ermittelt. Das hierbei erhaltene Resultat soll eine weitere Bestätigung erfahren durch die Ueberführung der Methyläthersäure in Dinitroanissäure.

Zunächst wurde der Oxydationsversuch mit dem Methyläthyläther gemacht. Mit der berechneten Menge chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, zeigte sich auch nach längerem Kochen nur schwache Grünfärbung und der Aether schied sich unverändert wieder ab. Die Aethylgruppe schützte also wohl die Seitenkette gegen den Eingriff des Sauerstoffs.

Wählt man dagegen die Methyläthersäure selbst, so findet die Oxydation ziemlich rasch statt. Das Product derselben erwies sich als *Dinitroanissäure*, die aus Wasser in schwachgelben, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirte, welche

bei 180° schmolzen. Beim Eintragen in alkoholisches Kali entstand die charakteristische prachtvoll purpurviolette Färbung.

Des Weiteren wurde dieselbe constatirt durch die Ueberführung einerseits in Dinitroparaoxybenzoësäure, andererseits in Chrysanissäure.

Ein Theil wurde einige Zeit mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erhitzt. Das Reactionsproduct erwies sich als *Chrysanissäure,* die aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen krystallisirte, welche den Schmelzpunkt 256 bis 257° zeigten und beim Eintragen in alkoholisches Kali sich tiefgrün, fast schwarz färbten.

Ein anderer Theil der Dinitroanissäure wurde mit Natronlauge erhitzt. Aus der tief rothgelben Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure die *Dinitroparaoxybenzoësäure* in glänzenden hellgelben Blättchen ab. Unter dem Mikroskop erschienen dieselben als sehr regelmäfsig ausgebildete Rhomben. Aus Wasser umkrystallisirt bildeten sie zum Theil grofse Blätter aus an- und übereinander gelagerten Rhomben. Der Schmelzpunkt konnte nicht genau bestimmt werden; bei circa 230° trat unter Dunkelfärbung Zersetzung ein und die aufsteigenden Glasbläschen drängten die Substanz aus dem Capillarröhrchen.

Die oben erhaltene Chrysanissäure entwickelte beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak und schied auf Zusatz von Säure dieselben rhombischen Blättchen der Dinitroparaoxybenzoësäure ab.

Die Constitution dieser Körper, der Dinitroparaoxybenzoësäure, Dinitroanissäure und der Chrysanissäure wird nun ausgedrückt durch die Formeln :

OH	OCH_3	NH_2
NO_2 ⟨ ⟩ NO_2	NO_2 ⟨ ⟩ NO_2	NO_2 ⟨ ⟩ NO_2
$COOH$	$COOH$	$COOH$.

Nachgewiesen wurde diese Constitution durch Ueberführen der Dinitroanissäure in β-Dinitrophenol durch Erhitzen mit Wasser auf 170° *).

Es befinden sich also auch in der Dinitrohydroparacumarsäure die Nitrogruppen in der Orthostellung zum Hydroxyl, in der Metastellung zur Seitenkette und sind die Constitutionsformeln für diese, für die Methyläthersäure und die im Folgenden zu beschreibende Dinitroparaamidohydrozimmtsäure:

OH; NO_2, NO_2; $CH_2 . CH_2 . COOH$ — OCH_3; NO_2, NO_2; $CH_2 . CH_2 . COOH$ — NH_2; NO_2, NO_2; $CH_2 . CH_2 . COOH$.

Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure,

$NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOH.$

Wie schon erwähnt, entsteht dieses Homologe der Chrysanissäure aus der Methyl- oder Aethyläthersäure beim Erhitzen mit Ammoniak. Die Operation mufs indefs unter Druck im geschlossenen Rohr vorgenommen werden. Beim Kochen mit concentrirtem wässerigem oder alkoholischem Ammoniak gelang die Substitution der Gruppen OCH_3 resp. OC_2H_5 durch NH_2 nur zu ganz geringem Antheil. Erhitzt man im geschlossenen Rohr im Wasserbad auf 100°, so ist die Reaction in längstens einer Stunde vollendet. Beim Abkühlen sind die Röhren mit prachtvoll glänzenden, rothgelben Blättern des Ammoniaksalzes erfüllt. Nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks fällt die Säure auf Zusatz von Mineralsäure in dichten, gelben, rasch krystallinisch werdenden Flocken.

In kaltem Wasser ist dieselbe höchstens spurweise und auch in kochendem nur sehr schwer löslich. Aus der wässe-

*) H. Salkowski und C. Rudolph, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, [illegible]84.

rigen Lösung krystallisirt sie in hübschen gelben Nadeln. In Alkohol löst sie sich leichter, doch bedarf es verhältnifsmäfsig grofser Quantität und Siedetemperatur. Kalter Alkohol löst nur wenig. Die heifse alkoholische Lösung zeigt einen Stich in's Grüne, die daraus in Nadeln krystallisirende Säure ist dunkelgelb, die Mutterlauge rein grün gefärbt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 194°; höher erhitzt tritt lebhafte Verpuffung ein.

0,255 g bei 100° getrocknet lieferten 0,392 CO_2 und 0,085 H_2O.

	Berechnet für $NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOH$	Gefunden
C	42,35	41,96
H	3,52	3,68.

Die *Salze* dieser Säure sind gleichfalls gelb gefärbt und alle ziemlich schwer in Wasser löslich.

Das *Ammoniaksalz*, $NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COONH_4$, wurde schon erwähnt. Es krystallisirt in glänzenden rothgelben Blättern. In kaltem Wasser nur wenig löslich, löst es sich reichlich beim Erhitzen.

0,3200 g verloren nichts an Gewicht bei 140°.

0,2045 g gaben 35,8 cbcm N bei 14° und 761,4 mm.

	Berechnet für $NH_2C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COONH_4$	Gefunden
N	20,58	20,63.

Das *Baryumsalz*, $(NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COO)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$, fällt aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes auf Zusatz von Chlorbaryum als krystallinischer Niederschlag. Aus Wasser, worin es schwerer löslich ist als das Ammoniaksalz, krystallisirt es in prächtigen, glänzenden, goldgelben, breiten Blättern, die bei trockenem Erhitzen äufserst lebhaft verpuffen, unter Hinterlassung von viel schwammig aussehender Kohle.

0,2622 g verloren bei 140° 0,0108 g.

Die verbliebenen 0,2514 g gaben 0,0837 $BaSO_4$, entsprechend 0,0528 Ba.

	Berechnet für $(NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2 . CH_2 . CH_2 . COO)_2Ba$	Gefunden
Ba	21,24	21,00.

	Berechnet für $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser	Gefunden
H_2O	4,01	4,11.

Das *Kalksalz* ist schwerer löslich als das vorige und entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium zur Lösung des Barytsalzes; es bildet gelbe Nadeln.

Das *Bleisalz*, gelbe Nadeln, ist in Wasser fast unlöslich.

Das *Silbersalz* krystallisirt aus Wasser gleichfalls in gelben Nadeln.

Die *Aether* sind ebenfalls gelb gefärbt und krystallisiren sehr schön.

Der *Methyläther*, $NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOCH_3$, wurde erhalten aus dem Dimethyläther der Dinitrosäure. Erhitzt man denselben mit alkoholischem Ammoniak in offenem Gefäfs, so tritt nur theilweise Zersetzung ein. Im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt ist die Reaction rasch vollendet. Man kann dann wässeriges Ammoniak anwenden, da die Gruppe $COOCH_3$ hierdurch nur spurweise angegriffen wird, falls man nicht zu lange erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbad hatte sich nur ein minimaler Theil verseift, der auf Zusatz von Salzsäure sich ziemlich dunkelgefärbt abschied und den Schmelzpunkt der Dinitroparaamidohydrozimmtsäure zeigte.

Der Aether krystallisirt aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser in prächtigen, stark glänzenden, rothgelben, zackigen Blättern, die bei 102° schmelzen.

Durch Behandeln der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas wird der Aether ebenso erhalten.

0,1447 g gaben 0,2371 CO_2 und 0,0549 H_2O.

	Berechnet für $NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOCH_3$	Gefunden
C	44,60	44,64
H	4,08	4,21.

Der *Aethyläther*, aus dem Methyläthyläther der Dinitrosäure ebenso wie der Methyläther erhalten und aus der Säure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung, bildet aus Alkohol krystallisirt glänzende goldgelbe Blätter, heller als der Methyläther. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 95°.

Was nun den chemischen Charakter der Amidgruppe in der Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure anlangt, so ist derselbe ein völlig verschiedener von dem eines Amidoderivats der Benzolkörper. Ganz entsprechend ihrer Bildung gleicht diese Amidogruppe derjenigen eines Säureamids. Ihr basischer Charakter ist gänzlich aufgehoben durch die benachbarten Nitrogruppen; mit Säuren vermag die Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure keine Salze zu bilden.

Auch dieselbe Beweglichkeit wie bei einem Säureamid zeigt diese Amidogruppe. Ihre Bindung am Benzolkern ist eine nur schwache.

Erhitzt man die Säure oder deren Aether mit ätzenden Alkalien, so findet Ammoniakentwickelung statt und es wird die Dinitrohydroparacumarsäure zurückgebildet.

Gegen Säuren dagegen zeigt sie gröfsere Beständigkeit. Beim Kochen mit Salzsäure löst sie sich zum Theil darin und krystallisirt unverändert wieder aus.

Das abweichendste Verhalten von den Amidokörpern zeigte sich beim Behandeln mit salpetriger Säure. Es gelang nicht, eine Diazoverbindung zu erhalten.

Eben so wenig wurde ein Erfolg erzielt als unter Bedingungen operirt wurde, bei welchen eine etwa gebildete Diazoverbindung sofort zersetzt wurde, unter Regeneration der Dinitrohydroparacumarsäure oder unter Bildung einer Dinitrohydrozimmtsäure, welch' letztere ein Isomeres der von

Gabriel und Zimmermann*) durch Nitriren der Hydrozimmtsäure erhaltenen o-p-Dinitrohydrozimmtsäure bilden müfste.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die kochende wässerige Lösung der Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure wurde zwar Gasentwickelung beobachtet, doch zeigten sich nach längerem Einleiten unter fortwährendem Kochen theils schmierige Producte, theils unveränderte Substanz.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die kochende Lösung der Säure in absolutem Alkohol wurde dieselbe ätherificirt.

Das Erhitzen der alkoholischen Lösung dieses Aethers mit Amylnitrit im geschlossenen Rohr auf 100° während mehreren Stunden hatte gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg; der Aether blieb unverändert.

Mit Aethylnitrit auf 130° erhitzt zeigte sich wohl Druck in den Röhren, aber es wurden nur harzige Producte erhalten.

Es möge hier noch eine Reaction Erwähnung finden, der oben schon kurz gedacht wurde und für welche eine Erklärung bis jetzt abgeht.

Trägt man nämlich den Methyläthyläther (oder irgend einen der anderen neutralen Aether) der Dinitrohydroparacumarsäure in alkoholische Kalilösung ein, so entsteht zunächst eine schwache Blaufärbung, die rasch zunimmt und in ein intensives Indigoblau übergeht, im durchfallenden Licht violett erscheinend. Die Aethersäuren erzeugen diese tiefe Blaufärbung sofort. Da die Dinitrosäure diese Reaction nicht zeigt, so beruht dieselbe wohl auf den im Benzolkern vorhandenen Aethergruppen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 600.

Diese Färbungen sind indefs sehr unbeständig und verschwinden schon auf Zusatz von Wasser, entstehen also weder in verdünnter noch in wässeriger Lösung.

Die Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure zeigt mit alkoholischem Kali eine ähnliche Farbenreaction. Die tiefgrüne Lösung erscheint im durchfallenden Licht braunroth. Diese Färbung ist ebenso unbeständig.

Ob diese Reaction darauf beruht, dafs ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch Metall (Kali) substituirt wird, wie es Salkowski bei der Chrysanissäure vermuthet (welche Erklärung aber nicht auch die Aethersäuren einschliefst), oder ob sie auf Bildung von Azokörpern beruht, bleibt dahingestellt.

Mononitrohydroparacumarsäure,

$HO . C_6H_3NO_2CH_2 . CH_2 . COOH.$

Zur Darstellung des einfach nitrirten Substitutionsproducts trage man die fein gepulverte Säure in eine Mischung von 8 Gewichtstheilen reiner concentrirter Salpetersäure mit 1 bis 2 Thln. Wasser, und sorge durch gute Kühlung, dafs die Temperatur $+ 10^0$ nicht überschreite. Auf diese Weise entsteht keine Spur Dinitrosäure. Giefst man nun in das doppelte Volumen Wasser, so scheidet sich die Nitrosäure krystallinisch ab. Sie ist in Wasser, auch beim Kochen schwer löslich, schmilzt dabei unter Wasser, bevor sie in Lösung geht, zu einem gelbrothen Oel und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen, verzweigten, zu Büscheln gruppirten Nadeln von orangegelber Farbe, die bei $90,5^0$ schmelzen. In Alkohol, selbst kaltem, löst sie sich sehr leicht.

Die Färbekraft der Mononitrosäure ist bedeutend schwächer als die der Dinitrosäure. Im Reagensrohr erhitzt verpufft sie ohne Feuererscheinung, unter Zurücklassung von viel Kohle.

0,258 g bei 50° getrocknet gaben 0,107 H_2O und 0,482 CO_2.
0,199 g bei 50° getrocknet gaben 0,078 H_2O und 0,373 CO_2.

	Berechnet für $HO.C_6H_3NO_2CH_2.CH_2.COOH$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	51,18	50,93	51,10
H	4,26	4,57	4,32.

Die *Salze* sind wie die der zweifach nitrirten Säure gelbroth, die Lösungen intensiv roth gefärbt.

Die *sauren Aether* sind ebenfalls von gelber Farbe.

Der *Methyläther*, auf die gewöhnliche Weise mittelst Salzsäuregas dargestellt, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus auf Zusatz von Wasser in gekrümmten gelben Nadeln. Schmelzpunkt 64°.

Der *Aethyläther*, in gleicher Weise erhalten, bildet aus Alkohol, unter Zusatz von Wasser krystallisirt, concentrisch gruppirte, flache, gelbe Nadeln, die bei 38° schmelzen.

Beide Aether zeigen ebenso wie die Monoäther der Dinitrosäure noch stark saure Eigenschaften und bilden mit kohlensauren Salzen unter Kohlensäureentwickelung intensiv gefärbte Salze.

Um die Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern zu ermitteln, wurde die Nitrosäure der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Befände sich die Nitrogruppe in der Orthostellung zur Seitenkette, so wäre die Bildung von Oxyhydrocarbostyril zu erwarten, was nicht beobachtet wurde. Der Versuch wurde wie bei der Dinitrosäure ausgeführt.

Die Nitrogruppe befindet sich also auch hier in der Metastellung, in der Orthostellung zum Hydroxyl und ist die Constitutionsformel der Mononitrosäure :

OH
NO_2
$CH_2.CH_2.COOH.$

Ihre Ueberführung in Hydrokaffeesäure sollte einen weiteren Beweis für diese Annahme abgeben; doch gelang es nicht die gewünschten Resultate zu erhalten.

Das durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene salzsaure Salz wurde in ganz verdünnter wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit allmählich versetzt. Schon in der Kälte begannen unter Dunkelfärbung harzige Abscheidungen und wurden nach sorgfältigem Vertreiben der überschüssigen salpetrigen Säure beim Erwärmen auf dem Wasserbad nur schmierige Producte erhalten.

Von etwas besserem Erfolg zeigte sich das bei Darstellung der Hydroparacumarsäure angewandte Verfahren, die Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure und Fällen des Reductionsproducts als Zinkdoppelsalz mit essigsaurem Natron. Dieses farblos abgeschiedene Doppelsalz färbt sich rasch dunkel und bei der Behandlung mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung resultirten auch zumeist harzige Producte. Nach Entfernung derselben und Entfärben mit Thierkohle nahm Aether eine geringe Menge einer in Wasser leicht löslichen und daraus in wohlausgebildeten Kryställchen sich abscheidenden Säure auf, die mit Eisenchlorid und Soda die Reaction der Hydrokaffeesäure gab, zur Analyse indefs (0,06 g) nicht ausreichend war.

Dagegen gelang es leichter, bei Gegenwart von Alkohol die Hydroparacumarsäure zu regeneriren, wenngleich auch hier harzige Producte nicht vermieden werden konnten.

Ueber Chinin und Homochinin;

von *O. Hesse.*

(Eingelaufen den 6. Juni 1884.)

I. *Chinin.*

Die früher wiederholt ventilirte Frage, ob das Chinin auch in anderen Rinden als in den der Cinchonen vorkomme, habe ich bekanntlich 1871 bejahen können, indem ich zeigte, dafs eine damals in den Handel gelangte und irrthümlich für Chinarinde ausgegebene Rinde, die China cuprea, welche, wie wir jetzt wissen, von Remijia pedunculata abstammt, thatsächlich dieses Alkaloïd enthielt*). Es ist mir die Priorität dieser Entdeckung zwar streitig gemacht worden, indem J. E. Howard**) behauptete, er habe fragliche Rinde schon 1857 auf dem Londoner Markt bemerkt, sie chininhaltig gefunden, jedoch darüber nichts veröffentlicht; allein da Howard noch kurz vorher (November 1869) dem Chinologen Weddell***) den damals allgemein für richtig gehaltenen Erfahrungssatz, dafs die Chinaalkaloïde nur den Cinchonen eigenthümlich seien, *von neuem bekräftigte*, so wird man wohl annehmen dürfen, dafs Howard erst durch meine Entdeckung (welche Flückiger ihm privatim mitgetheilt hatte) auf den Chiningehalt der fraglichen Rinde aufmerksam gemacht wurde.

Weit wichtiger als dieser Punkt ist der, ob das damals für Chinin angesprochene Alkaloïd der China cuprea auch

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 818.

) Neues Jahrbuch für Pharmacie **36, 296 (1871); Flückiger, Die Chinarinden, 1883, 43.

***) Uebersicht der Cinchonen von Weddell, in's Deutsche übersetzt von Flückiger, 1871, 7.

wirklich Chinin war, oder nur ein ihm ähnliches Alkaloïd, das Homochinin. Obgleich ich damals das fragliche Alkaloïd mit dem aus echten Chinarinden erhaltenen Chinin in jeder Weise übereinstimmend fand, so habe ich doch die originale China cuprea mit Bezug auf meine Erfahrungen über das Homochinin nochmals untersucht, wobei sich die vollständigste Bestätigung des Früheren ergab.

Seiner Zeit wurde auch von mir hervorgehoben, dafs das Chinin in der China cuprea nicht von Cinchonidin begleitet werde, was in der Folge von D. Howard und Anderen ebenfalls bestätigt werden konnte. Dagegen fehlt nach meinen Beobachtungen das Chinin niemals in fraglicher Rinde, wenngleich dessen Menge bisweilen relativ sehr gering ist.

Das beständige Vorkommen des Chinins in der China cuprea und die fortdauernde Abwesenheit des Cinchonidins in derselben ist insofern von besonderem Interesse, als jetzt von mehreren Seiten, insbesondere von J. E. Howard*), angenommen wird, dafs die Pflanze bei ihrer Entwickelung und Vegetation im Stande sei, Chinin und Cinchonidin in einander zu verwandeln. Um diese Umwandlung klar vor Augen zu führen, bedürfe es allerdings gewisser Eingriffe in die Entwickelung der Pflanze oder der Cultur derselben in verschiedenen Höhen. Indefs erweist sich die Annahme einer derartigen Umwandlung während der Entwickelung und Vegetation der Pflanze als hinfällig; denn wenn wirklich eine solche Umwandlung unter den genannten Verhältnissen stattfände, so müfste sich ja doch eine Probe von China cuprea auffinden lassen, in welcher wenigstens noch Spuren Cinchonidin enthalten wären.

Obgleich ich in der Lage bin, die geringsten Spuren Cinchonidin neben Chinin nachweisen zu können, so sind doch

---

*) Pharmaceutical Journal and Transaction 3, 13, 1013.

alle in dieser Richtung sowohl mit der China cuprea als auch mit dem aus dieser Rinde erhaltenen Chinin ausgeführten Versuche erfolglos geblieben, so dafs mich dieses Resultat zu dem Ausspruch berechtigt, dafs die *Bildung des Chinins innerhalb der Pflanze ganz unabhängig von der des Cinchonidins* erfolgt.

Wegen des fehlenden Cinchonidins läfst sich auch das Chininsulfat aus der China cuprea sehr leicht rein darstellen. Dasselbe ist natürlich, wenn noch unverwittert, nach der Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 8H_2O$ zusammengesetzt wie das aus Cinchonarinden erhältliche gleiche reine Salz *). Indefs ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs das aus der

---

*) Mit Bezug auf die Bemerkung Flückiger's (dessen Werk: Die Chinarinden. 1883. S. 55): „es ist nicht festgestellt, ob dieses Salz 7 oder 8 Molekule Krystallwasser oder vielleicht eine dazwischen liegende Menge enthält", erlaube ich mir anzuführen, dafs schon vor mehr als 20 Jahren von Jobst und mir (diese Annalen **119**, 361) bewiesen wurde, dafs die Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 7H_2O$ für das Chininsulfat unrichtig ist.

Nicht so leicht ist dagegen die Frage zu beantworten, ob das fragliche Sulfat $7^1/_2$ oder 8 Mol. H_2O enthält. Indefs hat mir eine Reihe von mit aller Umsicht, wie es der Gegenstand verlangt, ausgeführten Versuchen gezeigt, dafs das *reine unverwitterte Sulfat thatsächlich 8 Mol. Krystallwasser* enthält. Damit wird die vor etwa 50 Jahren von Robiquet für Chininsulfat aufgestellte Formel als richtig erkannt.

Freilich enthält das *käufliche Sulfat* meist weniger Wasser als die Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 8H_2O$ verlangt und zwar deshalb, weil es im Fabrikbetrieb fast unmöglich ist, dasselbe trocken darzustellen ohne zu vermeiden, dafs nicht gleichzeitig eine partielle Verwitterung des Salzes statthat. Ganz abgesehen davon, dafs von gewissen Seiten ein geringerer Wassergehalt (z. B. 14,4 pC.) des Chininsulfats als Reklame dient, darf nicht übersehen werden, dafs das käufliche Sulfat entsprechend den gesetzlich vorgeschriebenen Prüfungsmethoden bisweilen ganz erhebliche Mengen Cinchonidinsulfat enthält (vergl. diese Annalen **205**, 222), wodurch ebenfalls ein Ausfall im Wassergehalt desselben bedingt werden kann.

China cuprea erhaltene *käufliche Sulfat* etwas weniger als 8 Mol. Krystallwasser enthalten kann und zwar nicht allein weil es mehr oder weniger verwittert ist, sondern auch weil es Homochininsulfat beigemengt enthält.

II. *Homochinin.*

Das Vorkommen eines besonderen dem Chinin aber in vieler Beziehung ähnlichen Alkoloids in der China cuprea wurde gleichzeitig (December 1881) von D Howard und Hodgkin*), Paul und Cownley**) und G. Whiffen**) signalisirt und dieses Alkaloid von den ersten beiden Chemikern *Homochinin*, von Whiffen *Ultrachinin* genannt. Auch der Name *Cupreïn* wurde für dieses Alkaloid vorgeschlagen***). Das *gleiche Alkaloid* beobachtete einer meiner Mitarbeiter, Herr J. A. Tod, über ein Jahr früher, hielt es jedoch für Cinchonidin bis Juni 1881, wo er diesen Irrthum gewahr wurde.

Nach Tod trat das fragliche Alkaloid in der China cuprea zuerst im September 1880 auf, jedoch nur in wenigen Proben Rinde; erst vom Mai 1881 ab wurde sein Vorkommen in der China cuprea fast allgemein. Der Gehalt der Rinde an Homochinin betrug in vielen Fällen gegen 0,3 pC., in einigen 0,5 bis 0,6 pC. Noch Whiffen enthielt die kurz vor seiner betreffenden Publikation untersuchte China cuprea 0,1 bis 0,8 pC. von fraglichem Alkaloid; er glaubt, dafs es in mehr oder weniger grofser Menge in jeder China cuprea angetroffen werde. Paul und Cownley beobachteten es sehr häufig, zuerst vier Monate vor ihrer bezüglichen Mittheilung (also zuerst im August 1881). D. Howard, der es nicht

---

*) Pharmaceutical Journal and Transactions (3) **12**, 528.

**) Daselbst 497.

***) Daselbst 565.

so zeitig beobachtet zu haben scheint als Paul und Cownley, giebt an, dafs die Menge des Homochinins in fraglicher Rinde etwa 10 pC. von deren Chiningehalt, also bis etwa 0,2 pC., beträgt. Endlich mag der Vollständigkeit der Geschichte unseres Alkaloides halber noch angeführt werden, dafs Wood und Barret*) dieses Alkaloid in mehreren Hundert Proben von China cuprea, die sie ganz speciell darauf prüften, nicht beobachten konnten und glauben, dafs es eine Verbindung von Chinin mit Conchinin sei.

Was den letzteren Punkt betrifft, so haben meine Untersuchungen des von Tod dargestellten Alkaloids sowohl wie des von Paul und Cownley mir gütigst überlassenen, gezeigt, dafs dieses Material conchininfrei ist. Auch die von Whiffen gemachten Angaben, wie die von Howard und Hodgkin, berechtigen zu der gleichen Folgerung, so dafs die betreffende Behauptung von Wood und Barret gegenstandslos erscheint, ganz abgesehen davon, dafs ich nach der von diesen Chemikern *anfänglich gegebenen Vorschrift* zur Darstellung einer Verbindung von Chinin mit Conchinin eine solche Verbindung nicht gewinnen konnte.

Alle obengenannten Chemiker, welche für die Existenz des Homochinins in der einen oder andern Weise eintreten, sind darüber einig, dafs das fragliche Alkaloid mit Schwefelsäure ein neutrales in kaltem Wasser ziemlich schwerlösliches Salz bildet; es wird also dem Chininsulfat, das aus fraglicher Rinde dargestellt wurde, nothwendig beigemengt sein, vorausgesetzt, dafs es während der Fabrikation des Chinins nicht in irgend einer Art beseitigt oder verändert wurde.

Nach meinen Erfahrungen wird nun aus solchem Gemisch das Homochinin am besten in der Weise erhalten, dafs man es in verdünnter Schwefelsäure löst, die Basen mittelst Am-

---

*) Chemical News **45**, 6.

moniak ausfällt und sogleich durch Aether ausschüttelt, welcher nach kurzer Zeit das Homochinin in Krystallen abscheidet. Das krystallisirte Homochinin wird, nachdem es von der ätherischen Mutterlauge so gut als möglich getrennt wurde, von neuem in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wieder mit Ammoniak ausgefällt und sofort an Aether übergeführt, welcher alsbald die Base in Krystallen abscheidet. Diese Procedur ist nach Bedarf zu wiederholen, jedoch genügt meist ein zweimaliges Umkrystallisiren der Base in der erwähnten Art, um das etwa noch beigemengte Chinin zu beseitigen.

Für das Homochinin habe ich früher *) auf Grund der damals mir vorliegenden Resultate der Analysen I und II die Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2$ aufgestellt; indefs haben sich im Laufe dieser Untersuchung wichtige Gründe ergeben, welche zu Gunsten der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ sprechen, zu welcher übrigens auch das Resultat der Analyse IV, die ich erst neuerdings mit vorzüglich krystallisirtem Material ausführte, recht gut stimmt. Die Substanz wurde vor der Analyse bei 120 bis 125° getrocknet. Alsdann gaben:

I.	0,2154 g Substanz	0,5820 CO_2	und	0,1420	H_2O.
II.	0,2436 g „	0,6535 „	„	0,1555	„
III.	0,2453 g „	0,6660 „	„	0,1585	„
IV.	0,2613 g „	0,7095 „	„	0,1765	„

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{19}H_{22}N_2O_2$	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	I.	II.	III.	IV.
C	73,54	74,07	73,73	73,16	74,04	74,05
H	7,09	7,41	7,35	7,09	7,17	7,50

Aus wasserhaltigem Aether scheidet sich das Homochinin in der Ruhe theils in concentrisch gruppirten Nadeln, theils in derben platten, dem rhombischen Krystallsystem zugehörigen, an den Enden durch je ein Doma begrenzten Prismen ab, welche bald einzeln sind, bald in geringer Anzahl concentrisch

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 857.

aggregirt. Bei gestörter Krystallisation wird dagegen je nach der Concentration der Lösung entweder ein sandiges Pulver oder eine aus zarten Blättchen bestehende Krystallisation erhalten. In allen Fällen enthält es Krystallwasser, dessen Menge zwischen 2 und $2^1/_2$ Molekulen schwankt und wovon ein Theil leicht bei 80 bis 100° entweicht, der Rest erst bei 120 bis 125°.

I.	0,2438 g	gaben bei 120 bis 125°	0,0284 H_2O.
II.	0,2784 g	„ „ „ „ „	0,0303 „
III.	0,2500 g	„ „ „ „ „	0,0260 „
IV.	0,2733 g	„ „ „ „ „	0,0278 „
V.	0,2935 g	„ „ „ „ „	0,0322 „
VI.	0,6085 g	„ „ „ „ „	0,0710 „

	Berechnet für	
	$C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2\,H_2O$	$C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2H_2O$
H_2O	10,00	12,19

Gefunden					
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
11,65	10,88	10,40	10,00	10,97	11,66

Die Krystalle des Homochinins werden an der Luft allmählich mattglänzend, indem sie verwittern; jedoch sinkt bei den compacteren derselben in keinem Falle der Wassergehalt unter 10 pC. *). Letztere kann man direkt einer Temperatur von 100° aussetzen, ohne befürchten zu müssen, dafs sie schmelzen wie z. B. das krystallisirte Chinintrihydrat. Bei jener Temperatur verliert unser Salz nur einen Theil seines Krystallwassers; erst bei 177° schmilzt es, eine farblose beim Erkalten amorph erstarrende Masse bildend.

Das Homochinin löst sich in Aether etwas schwerer als das Chinin; seine Lösung gelatinirt nicht beim Verdunsten des

*) Die in zarten Blättchen erhaltene Substanz verwittert sehr rasch und beträgt deren Krystallwassergehalt oft schon nach wenigen Stunden nur etwa 6 pC. Diese Erscheinung mag zum Theil wohl durch die gröfsere Oberfläche bedingt sein, welche die Blättchen im Vergleich zu den compacteren Krystallen haben.

Aethers, sondern krystallisirt bis auf den letzten Tropfen, insofern der Aether absolut alkoholfrei war. In Chloroform löst es sich leicht, schwieriger in Benzol und sehr wenig in Petroläther. Alkohol löst es leicht und hinterläfst es beim Verdunsten amorph.

Die alkoholische Lösung des Homochinins schmeckt intensiv bitter und reagirt stark basisch; sie neutralisirt Salz- und Schwefelsäure vollständig. Seine Auflösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz, welche durch Kochsalz und andere Haloidsalze aufgehoben wird. Auch Salzsäure beseitigt diese Erscheinung, dem entsprechend eine Auflösung der Base in Salzsäure überhaupt keine Fluorescenz zeigt. Diese Lösungen lenken die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab; sie geben auf Zusatz von Chlorwasser oder unterchlorigsaurem Kalk und überschüssigem Ammoniak dunkelgrüne Färbung wie Chinin.

Mit den Säuren bildet es neutrale und saure Salze, welche soweit dieselben bis jetzt untersucht werden konnten, in ihrem Verhalten zu Fällungsmitteln wie z. B. Natronlauge, Soda, Ammoniak, mit den entsprechenden Chininsalzen übereinstimmen, dagegen sich von denselben durch ihre Form und zum Theil durch ihre gröfsere Löslichkeit unterscheiden. Wegen Mangel an Material habe ich mich indefs nur mit den folgenden Salzen etwas eingehender befassen können.

Neutrales salzsaures Homochinin wird durch Neutralisation der alkoholischen Lösung des Alkaloids mit Salzsäure erhalten. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt ein amorpher Rückstand, der sich leicht in Wasser löst. Letztere Lösung hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten abermals einen amorphen Rückstand.

Saures salzsaures Homochinin. Bringt man zur concentrirten wässerigen Lösung des neutralen Chlorhydrats etwas Salzsäure, so scheidet sich alsbald das saure Chlorhydrat in

derben farblosen Prismen ab, die sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, etwas weniger in Salzsäure lösen.

Saures Chloroplatinat. Durch Vermischen der wässerigen Lösung des vorigen Salzes mit Platinsolution resultirt ein blafsgelber flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine orangerothe Prismen umsetzt. Dieses Salz enthält Krystallwasser, das erst vollständig bei 120° entweicht.

0,3481 g gaben bei 120° 0,0068 H_2O und beim Verbrennen 0,0909 Pt.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $PtCl_6H_2 + H_2O$	Gefunden
Pt	25,93	26,11
H_2O	2,39	1,93.

Sulfocyanwasserstoffsaures Homochinin wird durch Vermischen der Lösung des neutralen salzsauren Salzes mit Rhodankalium erhalten. Es ist amorph, löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und Alkohol.

Neutrales schwefelsaures Homochinin wird durch Sättigen von verdünnter Schwefelsäure mit der Base in der Wärme erhalten; beim Erkalten der Lösung krystallisirt dann das Sulfat in kurzen sechsseitigen farblosen Prismen, welche, da sie sehr spröd sind, beim Sammlen mehr oder weniger zerbrechen. Das Salz löst sich in etwa 30 Thln. kochendem, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Alkohol und ist nahezu unlöslich in Chloroform und Aether.

Präparate von verschiedener Darstellung gaben bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,2490 g gaben bei 120° 0,0333 H_2O.
II. 0,4848 g „ „ „ 0,0608 „
III. 0,3800 g „ „ „ 0,0420 „ und 0,0925 SO_4Ba.
IV. 0,2243 g „ „ „ 0,0293 „

	Berechnet für $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$, $SO_4H_2 + 6\,H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
H_2O	12,64	13,37	12,50	12,85	13,01
SO_3	9,37	—	—	9,62	—

Die Krystalle dieses Salzes verwittern zwar an der Luft oberflächlich, wobei sie mattglänzend werden, jedoch ist der dabei sich ergebende Verlust an Wasser kein nennenswerther. Selbst nach längerer Zeit betrug der Krystallwassergehalt derselben noch 12,50 pC. Dagegen war Chininsulfat, das vergleichshalber genau denselben Verhältnissen ausgesetzt wurde wie unser Sulfat, nach ein paar Stunden schon zu einem Pulver zerfallen und hatte jetzt nur noch 4,2 bis 4,6 pC. Krystallwasser. Läfst man andererseits die beiden bei 100 bis 120° entwässerten Sulfate an feuchter Luft liegen, so nimmt das Chininsulfat rasch etwa 4 pC. Wasser auf, das Homochininsulfat dagegen fast das dreifache davon, nämlich 11 bis 12 pC.

Von besonderem Interesse war das Verhalten des Homochininsulfats zu polarisirtem Licht kennen zu lernen, da bekanntlich das fragliche Alkaloid nach diesem Verhalten von G. Whiffen den Namen *Ultrachinin* erhielt. Whiffen will nämlich gefunden haben, dafs dieses Sulfat in saurer Lösung $(\alpha)_D = -221°$ zeige, das Chininsulfat dagegen nur $(\alpha)_D = -196°$. Ueber den Krystallwassergehalt der beiden Sulfate, der ja verschieden von einander ist, macht Whiffen keine Angaben, so dafs es recht gut möglich wäre, dafs fragliche Differenz lediglich durch die verschiedenen Mengen Krystallwasser bedingt ist, welche sie enthielten.

In meinen Versuchen wurde der Krystallwassergehalt der beiden Sulfate zunächst genau bestimmt und nun von den betreffenden wasserhaltigen Sulfaten je eine 1,25 g wasserfreiem Salze entsprechende Menge in 10 ccm Normalsalzsäure gelöst. Diese Lösungen wurden sodann mit Wasser auf je 25 ccm verdünnt und endlich bei t = 15° und l = 220 in der Art beobachtet, dafs die Ablenkung bald mittelst der Chininlösung bestimmt und hierauf diese Lösung gegen Homochininlösung ausgewechselt wurde, bald umgekehrt. Dabei

ergab sich, dafs *beide Lösungen bezüglich ihres optischen Verhaltens nicht von einander differiren.* Im Mittel von 30 Bestimmungen betrug $\alpha = -25,92^0$, woraus sich für die wasserfreien Sulfate $(\alpha)_D = -235,6^0$ ergiebt.

Neutrales weinsaures Homochinin. Durch Vermischen der heifsen wässerigen Lösung des Sulfats mit Seignettesalzlösung wird das neutrale Homochinintartrat erhalten, das zarte weifse concentrisch gruppirte Nadeln bildet, welche sich ziemlich schwer in heifsem, sehr schwer in kaltem Wasser lösen. Es ist nach der Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, C_4H_6O_6 + 2 H_2O$ zusammengesetzt.

0,3305 g lufttrockener Substanz gaben bei 120° 0,014 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4,31	4,23.

Das bei 120° getrocknete Tartrat nimmt an feuchter Luft nur 1 Mol. H_2O auf; es hat dann die gleiche procentische Zusammensetzung wie das neutrale weinsaure Chinin.

Diese ungleiche Zusammensetzung der beiden lufttrocknen Tartrate darf bei der Bestimmung des Chinins auf optischem Wege nach dem Verfahren von Oudenans jun. *) nicht aufser Acht gelassen werden; man würde darnach in dem aus gewisser China cuprea erhaltenen Chininsulfat bis zu etwa 4 pC. Cinchonidinsulfat finden, während davon keine Spur vorhanden ist. Man kann indefs diesen Fehler leicht dadurch vermeiden, dafs man den Wassergehalt der Tartrate vorher bestimmt und, wie ich auch in meiner optischen Chininprobe **) gethan habe, von den wasserfreien Salzen ausgeht.

III. *Umwandlung des Homochinins in Chinin.*

Einige Beobachtungen, welche ich bei der Untersuchung

---

*) Diese Annalen **182**, 65.

) Daselbst **205, 217.

der China cuprea machte, legten die Vermuthung nahe, dafs sich das Homochinin unter gewissen Bedingungen in Chinin verwandle. Zur Ermittelung dieser Bedingungen habe ich zunächst das Alkaloid mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure theils in offenen Gefäfsen, theils in geschlossenen Röhren auf 100° erhitzt, jedoch ohne Erfolg. Auch Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht wirkte nicht besser; wurde aber letztere Lösung einige Stunden auf 140° erhitzt, so bildete sich Chlormethyl und Apochinin wie bei Chinin.

Gleichwohl war es mir nicht möglich, aus dieser Lösung noch ehe diese Bildung stattfand, mittelst Ammoniak Chinin abzuscheiden. Wurde dagegen zur Fällung des Alkaloids anstatt Ammoniak Natronlauge angewendet, so resultirte jetzt eine gewisse Menge Chinin. An der Hand dieser Beobachtung habe ich nun Homochinin durch wiederholtes Fällen mit Natronlauge, Ausschütteln des Gefällten mit Aether und dieser Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure vollständig in Chinin überführen können. Erwärmen der Base mit Natronlauge beschleunigt ganz wesentlich fragliche Umwandlung. Dabei ist ein vorheriges Erhitzen der betreffenden sauren Lösung unnöthig.

Aus dem durch Conversion des Homochinins erhaltenen Chinin wurde das neutrale Sulfat dargestellt, von welchem gaben :

I. 0,5425 g bei 120° 0,0893 H_2O.
II. 0,7320 g „ „ 0,117 „
III. 0,4625 g „ „ 0,072 „

	Berechnet für $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 8\,H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
H_2O	16,17	16,46	15,97	15,54.

Dasselbe verwittert rasch an trockner Luft und enthält dann noch 2 Mol. H_2O. Andererseits nimmt das bei 120°

getrocknete Sulfat an feuchter Luft alsbald 4 bis 4,6 pC. Wasser auf.

Auch im übrigen liefs sich keine Verschiedenheit desselben von dem bekannten reinen Sulfat constatiren.

IV. *Schlufsbemerkungen.*

Die vorliegenden Resultate berechtigen zu der Folgerung, dafs Wood und Barret bei ihren Untersuchungen das Homochinin in Chinin verwandelten und dasselbe sich somit der Beobachtung entzog. Auch ich habe mich früher vergeblich bemüht, das fragliche Alkaloid aus der genannten China cuprea darzustellen; erst nachdem gleichzeitig eine Reihe englischer Chemiker die Existenz des Homochinins behauptete, glaubte ich meine Zweifel über die Eigenthümlichkeit des jedenfalls von Tod zuerst dargestellten Alkaloids fallen lassen zu sollen; denn bis dahin hatte ich fragliche Substanz für nichts anderes als für *krystallisirtes Chinin* gehalten.

Im Grunde genommen dürfte auch meine anfängliche Ansicht über das Wesen dieser Substanz noch heute richtig sein. Zwar ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, aus Cinchonarinden Homochinin darzustellen und dürfte auch keine Aussicht vorhanden sein, dafs dasselbe je aus solchen Rinden erhältlich sein wird, so dafs diese Substanz für die Remijia pedunculata, welche die China cuprea liefert, heute noch als charakteristisch gelten darf; allein ich möchte dem doch entgegenhalten, dafs ich früher schon Gelegenheit hatte, darauf hinweisen zu können, dafs das Chinin unter gewissen Bedingungen modificirt werde, indem es in das Anhydrid übergehe und dafs diese Substanz sich ebenfalls wie *ein besonderes Alkaloid verhalte.* Auch damals gelang es mir, diese Substanz, wenn auch nicht durch Fällung mit Natronlauge, so

doch durch anhaltende Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in das gewöhnliche Chinin überzuführen*).

Aufser diesen Modificationen des Chinins existirt mindestens noch eine, welche mit Schwefelsäure ein neutrales Sulfat bildet, das sich aus seiner heifsen wässerigen Lösung als Gallerte abscheidet, die sich erst später in Krystalle umsetzt**). Ich war früher geneigt, diese Eigenthümlichkeit des fraglichen Sulfats auf Rechnung eines nicht näher bekannten Farbstoffs zu setzen; indefs sind gerade die Lösungen, aus welchen sich das Chininsulfat anfänglich gallertartig abscheidet, so wenig gefärbt, dafs man weit eher in dem Fehlen von Farbstoffen die Ursache fraglicher Gallertbildung suchen könnte. Auch kann ich beifügen, dafs in genanntem Falle, wenn das Alkaloid an Aether übergeführt wird, die betreffende Aetherlösung relativ leicht gelatinirt. Diese Eigenthümlichkeiten des Alkaloides verschwinden indefs meist schon, wenn man die schwefelsaure Lösung desselben anhaltend kocht.

Die wichtigsten Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich daher in folgenden Sätzen zusammenfassen :

1) Das Homochinin ist eine Modification des Chinins;

2) die China cuprea enthält in vielen Fällen neben Chinin diese Modification;

3) vom Chinin existiren mehrere Modificationen, welche bei geeigneter Behandlung in das gewöhnliche Chinin übergehen.

---

*) Diese Annalen **176**, 207.

) Daselbst **166, 262.

Untersuchungen über die specifischen Volumina flüssiger Verbindungen.

V. Untersuchung einiger Kohlenwasserstoffe*);

von *W. Lossen* und *A. Zander*.

(Eingelaufen den 23. Juni 1884.)

1) *Hexahydrotoluol*, C_7H_{14} = 97,79.

Der Kohlenwasserstoff wurde nach der von Wreden**) angegebenen Methode dargestellt. Siedepunkt 96 bis 97°, d_{19} = 0,7587, woraus d_0 = 0,7741 folgt.

0,2335 g gaben 0,738 CO_2 und 0,292 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	85,69	86,20
H	14,31	13,89.

Die Analyse deutet darauf hin, dafs der Kohlenwasserstoff noch ein wenig Toluol enthielt. Eine nennenswerthe Aenderung der physikalischen Eigenschaften ist dadurch nicht bewirkt worden, denn Wreden fand für sein Präparat den Siedepunkt 94 bis 100°, d_0 = 0,772, d_{20} = 0,758.

Ausdehnungsbestimmung [2379,2 E.***) bei 0° = 1]:

bei t°	Scheinbares Volumen beobachtet	berechnet
6	1,0067	1,0067
12,5	1,0140	1,0140
20,0	1,0226	1,0226
29,8	1,0341	1,0340
37,0	1,0427	1,0426
47,0	1,0551	1,0550
61,7	1,0743	1,0742
78,4	1,0979	1,0979
89,8	1,1154	1,1154.

---

*) Die früheren Abhandlungen siehe diese Annalen **214**, 81; **221**, 61 und **224**, 56.

) Daselbst **187, 161.

***) 2379,2 E. sind beobachtet

Aus den Beobachtungen berechnete Gleichung:

$$V_t = 1 + 0{,}0_2 11153\, t + 0{,}0_6 39949\, t^2 + 0{,}0_7 16540\, t^3;$$

corrigirt für die Ausdehnung des Glases:

$$V_t = 1 + 0{,}0_2 11436\, t + 0{,}0_6 43104\, t^2 + 0{,}0_7 16551\, t^3.$$

$$d_{96,5} = 0{,}6896; \quad SV = 141{,}8.$$

Nach Wreden's Bestimmung ist $d_0 = 0{,}772$, SV = 142,2; im Mittel SV = 142.

2) *Hexahydroisoxylol*, $C_8H_{16} = 111{,}76$.

Wurde ebenfalls nach der von Wreden*) beschriebenen Methode, durch Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht auf 200°, dargestellt. Siedepunkt 117,5° bis 118,5; $d_{19,3} = 0{,}7665$, woraus $d_0 = 0{,}7814$ folgt.

1. 0,2195 g gaben 0,6855 CO_2 und 0,277 H_2O.
2. 0,237 „ „ 0,7459 „ „ 0,3045 „

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	85,69	85,18	85,84
H	14,31	14,05	14,30.

Eine Dampfdichtebestimmung in Wasserdampf nach Hofmann's Methode ergab 3,88; berechnet 3,871. — Nach Wreden**) ist der Siedepunkt 116 bis 120°, $d_0 = 0{,}781$, $d_{20} = 0{,}765$.

Ausdehnungsbestimmung [2377,0 E.***) bei 0° = 1]:

bei t°	Scheinbares Volumen beobachtet	Scheinbares Volumen berechnet
8,4	1,0083	1,0088
14,7	1,0156	1,0155
26,3	1,0282	1,0281
34,8	1,0377	1,0377
61,6	1,0693	1,0695
78,6	1,0915	1,0913
100,3	1,1217	1,1216
108,1	1,1329	1,1332.

*) Diese Annalen **187**, 157.

**) a. a. O. S. 160.

***) 2377,0 E. sind beobachtet.

Aus den Beobachtungen berechnete Gleichung:

$$V_t = 1 + 0{,}0_2 10389\ t + 0{,}0_6 97672\ t^2 + 0{,}0_8 74992\ t^3;$$

corrigirt für die Ausdehnung des Glases:

$$V_t = 1 + 0{,}0_2 10672\ t + 0{,}0_5 10061\ t^2 + 0{,}0_8 75268\ t^3.$$

$$d_{118} = 0{,}6781;\ SV = 164{,}8.$$

3) *Naphtalin*, $C_{10}H_8 = 127{,}7$.

Aus 1 kg käuflichem Naphtalin wurde eine constant bei 217,1° siedende, bei 79° schmelzende Portion herausfractionirt; $d_{79} = 0{,}982$, bezogen auf Wasser von 0°.

Ausdehnungsbestimmung [798,9 E.*) bei 0° = 1]:

	Scheinbares Volumen:	
bei t°	beobachtet	berechnet
97,6	1,0827	1,0829
107,4	1,0915	1,0916
130,7	1,1135	1,1129
155,1	1,1366	1,1372
173,8	1,1559	1,1557
184,5	1,1671	1,1672
193,6	1,1776	1,1774.

Aus den Beobachtungen berechnete Gleichung:

$$V_t = 1 + 0{,}0_3 86192\ t - 0{,}0_6 54456\ t^2 + 0{,}0_8 42572\ t^3;$$

corrigirt für die Ausdehnung des Glases:

$$V_t = 1 + 0{,}0_3 88962\ t - 0{,}0_6 56843\ t^2 + 0{,}0_8 42722\ t^3.$$

Setzt man das Volumen beim Schmelzpunkt 79° = 1, so erhält man statt der letzteren Gleichung den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}0_3 82314\ \tau + 0{,}0_6 41550\ \tau^2 + 0{,}0_8 39971\ \tau^3,$$

worin $\tau = t - 79$ ist.

$$d_{217,1} = 0{,}8674;\quad SV = 147{,}2.$$

Kopp**) fand den Schmelzpunkt 79,2, den Siedepunkt 216,4 bis 216,8° bei 747,6 mm, $d_{79,2} = 0{,}9770$ bis 0,9778, SV = 149,2***).

---

*) 798,9 E. sind berechnet.

) Diese Annalen **95, 329; **96**, 170.

***) Dabei ist C = 12, der Siedepunkt = 218° gesetzt.

4) *Hexahydronaphtalin*, $C_{10}H_{14} = 133,7$.

Dargestellt nach dem von Graebe und Guye*) beschriebenen Verfahren; Siedepunkt 199,5° bis 200,5; $d_0 = 0,9419$.

1. 0,214 g gaben 0,701 CO_2 und 0,204 H_2O.
2. 0,2215 „ „ 0,729 „ „ 0,2165 „

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	89,53	89,34	89,76
H	10,47	10,62	10,88.

Ausdehnungsbestimmungen [2395,1 E.**) bei 0° = 1]:

bei t°	Scheinbares Volumen beobachtet	Scheinbares Volumen berechnet
13,1	1,0107	1,0106
26,3	1,0215	1,0215
39,7	1,0326	1,0329
64,5	1,0546	1,0548
78,2	1,0675	1,0674
96,2	1,0848	1,0846
130,3	1,1191	1,1191
154,3	1,1456	1,1454
173,2	1,1665	1,1670.

Aus den Beobachtungen berechnete Gleichung:

$$V_t = 1 + 0,0_3 79830\ t + 0,0_6 70012\ t^2 + 0,0_8 14737\ t^3;$$

corrigirt für die Ausdehnung des Glases:

$$V_t = 1 + 0,0_3 82659\ t + 0,0_6 72270\ t^2 + 0,0_8 14935\ t^3$$

$$d_{200} = 0,7809;\quad SV = 171,2.$$

Den Siedepunkt fanden Graebe und Guye***) bei 199,5 bis 200°; nach Beilstein's Handbuch †) liegt er bei 195 bis 200°; ebendaselbst ist $d_0 = 0,952$, $d_{23} = 0,934$ angegeben.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 3031.

**) 2395,1 E. sind beobachtet.

***) a. a. O.

†) Seite 1200. Das dort citirte Journ. d. russ. chem. Ges. steht uns nicht zu Gebot.

Ausdehnung der untersuchten Flüssigkeiten.

Temperatur ° C.	Hexahydrotoluol C_7H_{14}	Hexahydroisoxylol C_8H_{16}	Naphtalin $C_{10}H_8$	Hexahydronaphtalin $C_{10}H_{14}$
0	1,0000	1,0000	—	1,0000
10	1,0115	1,0108	—	1,0083
20	1,0231	1,0218	—	1,0168
30	1,0351	1,0331	—	1,0255
40	1,0475	1,0448	—	1,0343
50	1,0603	1,0568	—	1,0433
60	1,0737	1,0693	—	1,0525
70	1,0878	1,0822	—	1,0619
			V_{79} = 1,0000	
80	1,1027	1,0957	1,0008	1,0715
90	1,1185	1,1097	1,0091	1,0813
100	—	1,1243	1,0175	1,0913
110	—	1,1396	1,0261	1,1017
120	—	—	1,0347	1,1122
130	—	—	1,0436	1,1229
140	—	—	1,0527	1,1339
150	—	—	1,0620	1,1453
160	—	—	1,0715	1,1569
170	—	—	1,0814	1,1687
180	—	—	1,0915	1,1809
190	—	—	1,1020	1,1934
200	—	—	1,1128	1,2062
210	—	—	1,1239	—

Besprechung der Versuchsergebnisse.

1) *Vergleichung metamerer Kohlenwasserstoffe.*

Metamer mit dem Hexahydroisoxylol ist das Caprylen. Gefunden ist :

für Caprylen *) SV = 177,22
für Hexahydroisoxylol SV = 164,8

Diff. 12,42.

Hexahydroisoxylol liefert bei Behandlung mit Salpetersäure Trinitroisoxylol **), enthält demnach voraussichtlich sechs Kohlenstoffatome in gleicher oder ähnlicher Weise mit einander verbunden wie das Benzol; man kann ihm die Formel:

```
            CH2
          /     \
     CH2           CH-CH3
      |              |
     CH2           CH2
          \     /
           CH-CH3
```

beilegen.

Von den beiden metameren Kohlenwasserstoffen hat also derjenige, welcher einen Benzolkern enthält, das kleinere spec. Vol.; der Unterschied ist erheblich gröfser, als bisher bei metameren Kohlenwasserstoffen beobachtet wurde.

Metamer mit dem Hexahydrotoluol ist das Heptylen. Das spec. Vol. eines Heptylens ist noch nicht bestimmt worden, läfst sich aber aus vorliegenden Beobachtungen ungefähr = 154,8 setzen ***); für Hexahydrotoluol fanden wir SV = 141,8, die Differenz 13 zwischen beiden Zahlen ist also ungefähr ebenso grofs wie diejenige zwischen Caprylen und Hexahydroisoxylol.

Dafs ähnliche Differenzen zwischen den spec. Vol. der Hexahydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}

---

*) Schiff, diese Annalen **220**, 89.

) Wreden, daselbst **187, 160.

***) Schiff fand für Amylen, C_5H_{10}, SV = 109,95; für Caprylen, C_8H_{16}, SV = 177,22; die Differenz ist 67,27 oder für einen Zuwachs von CH_2 22,4, woraus für C_7H_{14} SV = 154,8 folgt. — Thorpe fand für zwei verschiedene Heptane 161,98 und 162,5; nach den Beobachtungen von Zander, Schiff, Weger ist anzunehmen, dafs das spec. Vol. des Heptylens um 7 bis 8 Einheiten kleiner als dasjenige des Heptans, also etwa 155 ist.

und denjenigen der metameren Olefine sich allgemeiner finden werden, ergiebt sich schon aus einer Vergleichung der bei niedriger Temperatur bestimmten spec. Gewichte :

	Hydrüre der aromat. Kohlenwasserstoffe [a]	Olefine *)
C_6H_{12}	d_0 0,76	d_0 0,6997 [b]) — d_0 0,712 [c]) d_0 0,702 [d]) — d_0 0,712 [e])
C_7H_{14}	d_0 0,772	$d_{19,5}$ 0,7026 [f]) — d_0 0,7144 [g])
C_8H_{16}	d_0 0,781	d_{17} 0,7217 [h]) — d_{17} 0,723 [i])

[a]) Wreden, diese Annalen **187**, 166. — [b]) Hecht, das. **172**, 64. — [c]) Jawein, das. **195**, 259. — [d]) Derselbe, das. **195**, 255. — [e]) Pawlow, das. **196**, 124. — [f]) Schorlemmer, das. **186**, 267. — [g]) Pawlow, das. **173**, 194. — [h]) Möslinger, das. **185**, 53. — [i]) Bouis, das. **92**, 396.

Schon Wreden hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Hydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe ein besonders hohes spec. Gewicht haben. Wir schlossen daraus, dafs das spec. Vol. derselben entsprechend klein sein werde; der Versuch hat diesen Schlufs bestätigt. Es könnte nur dann anders sein, wenn die Hydrüre einen besonders starken Ausdehnungscoëfficienten besäfsen. Nachdem die Ausdehnung für mehrere Glieder der beiden metameren Reihen bestimmt ist, haben wir unsere Untersuchung nicht weiter ausgedehnt, weil die Darstellung der Additionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe in einigermafsen gröfseren Quantitäten sehr mühsam ist. Vorläufig handelte es sich für uns nur um den Nachweis, dafs die Hydrüre ein erheblich kleineres spec. Vol. als die Olefine haben und um die annähernde Bestimmung der

---

*) Alle angeführten Olefine sind entweder aus Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ durch Abspaltung von Wasser, oder aus Chloriden $C_nH_{2n+1}Cl$, resp. Jodiden $C_nH_{2n+1}J$ durch Abspaltung von ClH, resp. JH erhalten. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, die auf anderen Wegen erhalten sind, werden möglicherweise ihrem spec. Vol. nach weder zu den Olefinen noch zu den Hydrüren gehören; so z. B. das durch Polymerisation des Amylens erhaltene Diamylen, die Hydrüre der Terpene u. s. w.

Differenz. Ganz constante Differenzen sind ohnehin nicht zu erwarten; nachdem nachgewiesen ist, dafs die spec. Vol. metamerer Paraffine, und ebenso diejenigen metamerer Homologen des Benzols kleine Differenzen zeigen, sind solche auch bei den verschiedenen Heptylenen, Octylenen u. s. w., und ebenso bei den Hexahydrüren der verschiedenen Xylole, Cumole u. s. w. zu erwarten.

Metamer mit dem Hexahydronaphtalin ist das Cymol. Gefunden ist :

für Cymol*)	SV =	184
für Hexahydronaphtalin	SV =	171,2
	Differ.	12,8.

Man kann im Hexahydronaphtalin wie im Naphtalin selbst zwei Benzolkerne annehmen; danach hat das Cymol mit *einem* Benzolkern ein gröfseres spec. Vol. als das metamere Hexahydronaphtalin mit *zwei* Benzolkernen. Die Differenz ist ungefähr eben so grofs wie diejenige zwischen den Olefinen C_8H_{16} und C_7H_{14}, welche *keinen*, und den metameren Hydrüren, welche *einen* Benzolkern enthalten.

Aehnliche Differenzen werden sich für andere Hydrüre des Naphtalins und metamere Benzolabkömmlinge ergeben, sicher z. B. für Naphtalintetrahydrür, für welches $d_{12,5} =$ 0,981 **) und für das metamere Phenylbutylen, für welches $d_{15,5} =$ 0,901 ***) beobachtet ist.

Die grofse Differenz zwischen dem spec. Vol. der Olefine und demjenigen der metameren Hydrüre zeigt von neuem,

*) Abgerundetes Mittel aus den verschiedenen Bestimmungen von Kopp (diese Annalen **94**, 319), Louguinine (das. Suppl. **5**, 314), Pisati u. Paternò (Gazetta chimica 1873, 564) und Schiff (diese Ann. **220**, 94).

) Graebe, Ber. d. deut. chem. Ges. **5, 679.

***) Aronheim, diese Annalen **171**, 228.

dafs das spec. Vol. nicht allein von dem Grade der Sättigung der in der Molekel enthaltenen mehrwerthigen Atome, sondern überhaupt von der Verkettung derselben abhängt. In einem Kohlenwasserstoff C_8H_{16} können alle Kohlenstoffatome gesättigt sein, beispielsweise wenn ihm die oben dem Hexahydroisoxylol beigelegte Formel zukommt. Ein solcher Kohlenwasserstoff kann aber auch entweder *ein* Kohlenstoffatom, welches nur mit zwei, oder zwei Kohlenstoffatome, welche nur mit drei anderen Atomen direct verbunden sind, enthalten; die übrigen sieben, resp. sechs Kohlenstoffatome müssen gesättigt sein. Der Unterschied zwischen der Sättigung der einzelnen Kohlenstoffatome im Caprylen und derjenigen im Hexahydroisoxylol kann daher nicht grofs sein. Mit der von Schiff gemachten Annahme, dafs das Vorhandensein einer sogenannten doppelten Bindung oder Lücke das Molecularvolumen um 4 Einheiten vergröfsert, könnte man eine Volumdifferenz von 4 Einheiten zwischen Caprylen und Hexahydroisoxylol erklären, nicht aber die gefundene dreimal so grofse. Letztere beweist, wie schon bemerkt, dafs nicht allein die verschiedene Sättigung der mehrwerthigen Atome, sondern die Atomverkettung überhaupt sehr wesentlichen Einflufs auf das spec. Vol. hat.

Analoges ergiebt sich aus dem Vergleich des Cymols mit dem Hexahydronaphtalin, wenn man die Voraussetzung macht, dafs beide *einen* ganz gleich constituirten Benzolkern enthalten.

2) *Vergleichung wasserstoffreicherer mit wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen.*

Nachfolgend stellen wir die spec. Vol. einer Anzahl von Kohlenwasserstoffen mit denjenigen wasserstoffärmerer von gleichem Kohlenstoffgehalt zusammen*).

*) Die Zahlen sind den Abhandlungen von Buff, Thorpe, Zander, Schiff und Weger entnommen.

		SV			SV			SV
Pentan	C_5H_{12}	= 117,17	Norm. Octan	C_8H_{18}	= 186,26	Aethylbenzol	C_8H_{10}	= 138,93
Amylen	C_5H_{10}	= 109,95	Caprylen	C_8H_{16}	= 177,22	Styrol	C_8H_8	= 131,11
Differ.	H_2	= 7,22		H_2	= 9,04		H_2	= 7,82

Pentan	C_5H_{12}	= 117,17	Norm. Hexan	C_6H_{14}	= 140,0	Aethylbenzol	C_8H_{10}	= 138,93
Valerylen	C_5H_8	= 103,57	Diallyl	C_6H_{10}	= 125,7	Phenylacetylen	C_8H_6	= 125,80
Differ.	H_4	= 13,6 = 2 × 6,8		H_4	= 14,3 = 2 × 7,2		H_4	= 13,13 = 2 × 6,6

Hexahydrotoluol	C_7H_{14}	= 141,8	Hexahydroisoxylol	C_8H_{16}	= 164,8	Hexahydronaphtalin	$C_{10}H_{14}$	= 171,2
Toluol	C_7H_8	= 117,97	Isoxylol	C_8H_{10}	= 139,67	Naphtalin	$C_{10}H_8$	= 147,2
Differ.	H_6	= 23,83 = 3 × 7,9		H_6	= 25,13 = 3 × 8,3		H_6	= 24 = 3 × 8.

Der gleichen Zusammensetzungsdifferenz entspricht gleiche, doppelter und dreifacher Zusammensetzungsdifferenz doppelte und dreifache Volumdifferenz.

In Bezug auf das spec. Vol. verhalten sich demnach Toluol, Isoxylol und Naphtalin zu den zugehörigen Hexahydrüren geradeso wie andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu den zugehörigen wasserstoffreicheren.

3) *Zur Constitution des Benzols.*

Schiff*) hat aus dem spec. Vol. der Kohlenwasserstoffe geschlossen, dafs die Kohlenstoffatome im Benzolkern gesättigt sind, indem jedes mit drei anderen Kohlenstoffatomen und mit einem Wasserstoffatom direct verbunden ist. Schiff nimmt an, dafs das spec. Vol. des Wasserstoffatoms constant ist; unter dieser Voraussetzung ist das Vol. des Kohlenstoffatoms in den Paraffinen eben so grofs als im Benzol und seinen Homologen, in den Olefinen und im Styrol dagegen gröfser als in den erstgenannten Kohlenwasserstoffen; daraus folgert Schiff, dafs die Kohlenstoffatome im Benzol auf gleicher Stufe der Sättigung stehen wie in den Paraffinen.

Wir kommen auf Grund unserer Beobachtungen zum gerade entgegengesetzten Schlufs, indem wir die Benzolkohlenwasserstoffe nicht mit den Olefinen, sondern mit ihren eigenen Hexahydrüren vergleichen. Da die Atomverkettung von wesentlichem Einflufs auf das spec. Vol. ist, so ist es geboten, in erster Linie Verbindungen mit gleicher Atomverkettung mit einander zu vergleichen. Dabei ergiebt sich, wie schon bemerkt, dafs Toluol, Xylol und Naphtalin ihrem spec. Vol. nach eben so gut ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind als Amylen, Styrol und Diallyl.

Wir behaupten keineswegs, dafs unsere Versuche die

---

*) Diese Annalen **220**, 303.

Frage nach der Constitution des Benzols entscheiden, wohl aber, dafs die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über die spec. Vol. nicht gegen, sondern für die Ansicht sprechen, dafs im Benzol jedes Kohlenstoffatom mit nur zwei anderen Kohlenstoffatomen direct verbunden ist.

Denselben Schlufs hat Brühl*) aus dem Lichtbrechungsvermögen des Benzols gezogen**). Thomsen***) dagegen hat aus der Verbrennungswärme des Benzols geschlossen, dafs jedes einzelne Kohlenstoffatom in demselben mit drei andern direct verbunden ist. Es wäre von Interesse, wenn Thomsen seine Untersuchungen ausdehnte auf die Olefine und die mit denselben metameren Hydrüre. Nach den von ihm aufgestellten Sätzen †) dürfte zwischen der Bildungswärme des Caprylens und derjenigen des Hexahydroisoxylols höchstense in Unterschied von von 14570^c sein; nur der Versuch kann darüber entscheiden, ob der Unterschied nicht gröfser ist.

Königsberg, 21. Juni 1884.

---

*) Diese Annalen **200**, 93.

) Ob mit Recht, das lassen wir dahingestellt. Die Untersuchungen von Bernheimer und Nasini (Gaz. chim. 1883, 317), sowie diejenigen von Kanonnikow (Ber. d. d. chem. Ges. **16, 3047) stehen theilweise mit Brühl's Annahme im Widerspruch.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1808.

†) Daselbst **13**, 1388.

Geschlossen am 17. Juli 1884.

Mittheilung aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig.

Ueber Carbonsäuren synthetisch erhaltener Pyridinbasen;

von *Richard Michael.*

(Eingelaufen den 11. Juni 1884.)

Die Carbonsäuren der Pyridinbasen haben in neuerer Zeit eine erhöhte Bedeutung dadurch erlangt, dafs man ihre nahen Beziehungen zu den natürlichen Alkaloïden, jenen wegen ihrer physiologischen Wirkungen hochgeschätzten, bezüglich ihrer chemischen Constitution erst wenig erforschten Verbindungen, erkannt hat. Da sie unter den Oxydationsproducten der letzteren aufgefunden worden sind, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dafs die Alkaloïde selbst als complicirtere Pyridinderivate aufzufassen sind.

Die vor Kurzem auf synthetischem Weg erhaltenen zahlreichen pyridinartigen Verbindungen*) geben die Möglichkeit der Darstellung einer grofsen Zahl Carbonsäuren von Pyridinbasen an die Hand.

Zu der vorliegenden Arbeit, welche auf Veranlassung des Herrn Dr. Hantzsch ausgeführt wurde, diente als Ausgangsmaterial der Collidindicarbonsäurediäthyläther = $C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2$, dessen Darstellung Ann. Chem. **215**, 21 gegeben ist.

Aus demselben entsteht durch Verseifung mit alkoholischem Kali die Collidindicarbonsäure = $C_5N(CH_3)_3(COOH)_2$, welche durch Erhitzen unter CO_2-Abspaltung Collidinmonocarbonsäure = $C_5NH(CH_3)_3COOH$ liefern konnte. In gleicher

*) Ann. Chem. **215**, 1 bis 82.

Weise, wie nun durch Oxydation der Collidindicarbonsäure, resp. der in ihr enthaltenen drei Methyle, successive Lutidintricarbonsäure, Picolintetracarbonsäure und endlich Pyridinpentacarbonsäure erhalten wurden*), so liefs sich voraussichtlich auch die Collidinmonocarbonsäure zu Lutidindicarbonsäure, Picolintricarbonsäure und Pyridintetracarbonsäure oxydiren.

Die Collidinmonocarbonsäure entsteht nun zwar durch Erhitzen der Dicarbonsäure, jedoch erst in so hoher Temperatur, dafs nicht nur ein Theil der gebildeten Monocarbonsäure weiter verändert wird, sondern auch der gröfste Theil der angewandten Dicarbonsäure unter Abscheidung von Kohle sich zersetzt.

In einem Retörtchen erhitzt, stöfst die Collidindicarbonsäure stark nach Collidin riechende Dämpfe aus, während sie dabei zum Theil schmilzt. Die an der Gefäfswand entstandenen öligen Streifen, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren, enthalten die gebildete Monocarbonsäure. Dieselbe läfst sich leicht durch kaltes Wasser ausziehen; sie wurde am Schmelzpunkt und an der charakteristischen Krystallform als identisch mit der auf anderem Weg erhaltenen Säure erkannt.

Die sehr geringe Ausbeute an der nach obigem Verfahren gewonnenen Säure liefs die Auffindung einer ausgiebigeren Darstellungsweise wünschenswerth erscheinen. Dieselbe besteht kurz in Folgendem:

Durch Verseifung nur einer Carbäthoxylgruppe im Collidindicarbonsäureäther sollte zuerst der saure Aether $= C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COOH$ dargestellt werden, welcher durch CO_2-Abspaltung den Aether der Monocarbonsäure $= C_5NH(CH_3)_3COOC_2H_5$, dieser aber durch Verseifung die

---

*) Ann. Chem. **215**, 52.

Collidincarbonsäure = $C_5NH(CH_3)_3COOH$ liefern konnte. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung in jeder Beziehung.

Der aus dem Collidindicarbonsäureäther durch Verseifen mit genau der berechneten Menge alkoholischem Kali gewonnene, krystallisirende saure Aether geht durch einfache trockene Destillation in den flüssigen Monocarbonsäureäther über; dieser wird durch alkoholisches Kali glatt zum Kalisalz der Collidincarbonsäure verseift.

Was die Darstellung des Collidindicarbonsäureäthers, des Ausgangsmaterials, betrifft, so wurde dieselbe durch einige kleine Abänderungen des früheren Verfahrens etwas abgekürzt, und zugleich die Ausbeute an dem Präparat, die ohnehin schon circa 50 pC. von der theoretischen betrug, erhöht. Acetessigäther und Aldehydammoniak wurden nämlich in gröfseren Portionen (zu 2 bis 300 g) auf einmal condensirt, der gebildete Hydroäther jedoch nicht durch verdünnte Salzsäure abgeschieden, sondern die durch ausgeschiedenes Wasser getrübte Flüssigkeit mit Alkohol bis zur Klärung versetzt. Beim Erkalten krystallisirt der Hydroäther hinreichend rein aus und wird, durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, wie gewöhnlich oxydirt. Letztere liefert, für sich mit salpetriger Säure behandelt, noch beträchtliche Mengen von Collidindicarbonsäureäther, welcher durch Ausschütteln mit Salzsäure und Ausfällen der sauren Lösung durch Alkali gewonnen und durch Destillation gereinigt wird.

Es wurden auf diese Weise erhalten : Aus 300 g Acetessigäther = 158 g Collidindicarbonsäureäther als erstes Destillat und 40 g aus den Mutterlaugen, zusammen 198 g = 66 pC. der theoretisch möglichen Ausbeute.

Aus 200 g Acetessigäther = 104 g als erstes Destillat und 25 g aus der Mutterlauge, zusammen 129 g = 65 pC.

Collidindicarbonäthersäure, $C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COOH$.

Zur Bereitung dieses sauren Aethers der Collidindicarbonsäure wird Collidindicarbonsäureäther mit der zur Verseifung einer Carbäthoxylgruppe nöthigen Menge titrirter alkoholischer Kalilauge längere Zeit am Rückflufskühler erwärmt, bis sich eine Probe nach dem Verdunsten des Alkohols ziemlich klar in Wasser löst. Das durch Eindampfen vom Alkohol befreite, durch ausgeschiedenes Kalisalz des sauren Aethers allmählich fest gewordene Verseifungsproduct wird mit Wasser aufgenommen und, da zu gleicher Zeit etwas collidindicarbonsaures Kali entstanden, demnach ein äquivalenter Theil des neutralen Aethers unangegriffen blieb, letzterer mit wenig Benzol oder Aether ausgeschüttelt. Die braungefärbte wässerige Lösung des Kalisalzes wird mit der auf das angewandte Kali berechneten Menge Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis sich derselbe nicht mehr färbt. Der saure Aether wird hierdurch gelöst, Chlorkalium bleibt im Rückstand.

Nach Entfernung eines etwaigen Ueberschusses an Salzsäure durch etwas Silberoxyd erhält man den Körper durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol rein.

0,2825 g gaben 0,6258 CO_2 und 0,1630 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_4N$	Gefunden
C	60,76	60,38
H	6,32	6,40.

Die Collidindicarbonäthersäure löst sich leicht in heifsem Alkohol, daraus in radial gruppirten Nadeln krystallisirend, sehr leicht selbst in kaltem Wasser, dagegen sehr schwer in Aether. Die Löslichkeitsverhältnisse des sauren Aethers stehen also im scharfen Gegensatz zu denen der freien Säure, welche in Alkohol fast unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich ist.

Aus Wasser krystallisirt die Aethersäure in langen glänzenden Prismen, die, eine Länge von 10 bis 15 mm erreichend, zierliche Rosetten bilden. Bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung erhält man dicke, regelmäfsig ausgebildete Prismen von anscheinend monoklinem Habitus.

Die 2 Mol. Krystallwasser, welche der saure Aether enthält, entweichen langsam beim Stehen an der Luft, schnell bei 120°.

0,6830 g der gepulverten Substanz verloren bei 14 tägigem Stehen an der Luft 0,0905 Wasser. Das Gewicht des so getrockneten Pulvers blieb auch nach dem Erhitzen auf 120° constant.

	Berechnet für $2H_2O$	Gefunden
C	13,18	13,25.

Beim langsamen Verwittern an der Luft werden besonders einzelne Flächen (die Endflächen) zuerst corrodirt, so dafs sie ein emailartiges Aussehen gewinnen, während die übrigen Flächen länger glänzend bleiben.

Der wasserfreie saure Aether schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, bei 157° zu einer farblosen Flüssigkeit. Seine wässerige mit Ammoniak neutralisirte, nicht zu verdünnte Lösung giebt mit Kupfersulfat eine blaugrüne flockige Fällung, welche beim Kochen dichter wird, mit Blei- und Silbernitrat dicke weifse Niederschläge; das Silbersalz löst sich beim Erhitzen.

Kalksalze, sowie Mangan-, Aluminium- und Chromsalze geben keine, Barytsalze nur eine unbedeutende Fällung.

Die Ausbeute an saurem Aether der Collidindicarbonsäure beträgt circa 66 pC. der theoretischen. Es wurden aus 62 g Dicarbonsäureäther 36,6 g saurer Aether erhalten.

Von den Salzen der Collidindicarbonäthersäure ist das *Silbersalz* sehr charakteristisch. Es erwies sich durch die Analyse als ein saures Salz von der Formel :

$$C_5N(CH_3)_3COOC_2H_5COOAg \cdot C_5N(CH_3)_3COOC_2H_5COOH + H_2O$$

Eine mit frisch gefälltem Silberoxyd kochend heifs gesättigte wässerige Lösung des sauren Aethers scheidet beim Erkalten fast sämmtliches Silbersalz krystallinisch aus; verdünntere Lösungen setzen es in dickeren Kryställchen ab. Aus den Mutterlaugen läfst sich durch Eindampfen noch etwas grau gefärbtes Salz gewinnen. Es stellt stark glänzende kleine Prismen des monoklinen Systems dar und ist vollkommen licht- und luftbeständig. Sein Krystallwasser entweicht bei 120°.

0,2580 g verloren 0,0070 H_2O.

0,1670 g verloren 0,0050 H_2O.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2HAg + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	3,00	2,81	2,99.

0,3350 g trockener Substanz gaben 0,0625 Ag.

0,3310 g trockener Substanz gaben 0,6005 CO_2, 0,1405 H_2O und 0,0620 Ag.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2HAg$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	49,56	—	49,48
H	4,99	—	4,71
Ag	18,58	18,65	18,12.

Zinksalz, $[C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COO]_2Zn + 5H_2O$. — Dieses besonders schön krystallisirende Salz wird erhalten durch Sättigen einer heifsen wässerigen Lösung des sauren Aethers, oder seiner weiter unten aufgeführten Salzsäureverbindung mit Zinkoxyd oder Carbonat. Die filtrirte Lösung scheidet beim Verdunsten lange, rosettenförmig gruppirte, glashelle Prismen ab. Concentrirte Lösungen geben seideglänzende, radialfaserige Aggregationen von feinen Nädelchen.

Sein Krystallwasser verliert das Zinksalz zum Theil schon an der Luft, indem hierbei die Krystalle undurchsichtig werden und zerfallen.

0,5975 g verloren bei 140° 0,0855 H_2O.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2Zn + 5\,H_2O$	Gefunden
H_2O	14,35	14,30.

0,5120 g getrocknetes Salz gaben 0,0790 ZnO (als Carbonat gefällt und als ZnO gewogen).

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2Zn$	Gefunden
Zn	12,10	12,10.

Beim Trocknen in höherer Temperatur färbt sich das Salz gelblich. In heifsem Wasser ist es leicht, schwerer in kaltem löslich. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser, verkohlt dann unter Ausgabe von Collidindämpfen und hinterläfst ZnO. Seine wässerige Lösung scheint sich beim Kochen unter Abscheidung von $Zn(OH)_2$ theilweise zu zersetzen.

Dem Zinksalz schliefst sich an, als gleich gut krystallisirend, das

Cadmiumsalz, $[C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2COO]_2Cd + 4H_2O$. — Wie das Zinksalz durch Kochen einer wässerigen Lösung des sauren Aethers mit Cadmiumcarbonat oder Hydroxyd erhalten, schiefst es, nach dem Einengen der filtrirten Lösung, in gestreiften, seideglänzenden Prismen an, die sich in concentrirter Lösung zu Warzen vereinigen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind diejenigen des Zinksalzes. Auf 120° erhitzt, verliert es sein Krystallwasser vollständig.

0,2375 g verloren beim Trocknen 0,0255 g.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2Cd + 4\,H_2O$	Gefunden
H_2O	10,96	10,98.

0,2120 g wasserfreier Substanz gaben 0,0550 CdS.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2Cd$	Gefunden
Cd	19,69	20,14.

Auf dem Platinblech plötzlich stark erhitzt, verknistert es zum gröfsten Theil. Es schmilzt nicht in seinem Krystall-

wasser. Bei stärkerem Glühen giebt es Collidindämpfe aus und hinterläfst braunes CdO.

Kupfersalz, $[C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COO]_2Cu$. — Das durch Fällung erhaltene amorphe Salz wurde nicht näher untersucht; das hier beschriebene wurde auf gleiche Weise, wie das Zink- und Cadmiumsalz, dargestellt. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung scheidet es sich am Boden des Gefäfses als indigblaues Krystallpulver aus, während die überstehende Flüssigkeit grün gefärbt ist. Durch Trocknen vom anhängenden Wasser befreit stellt es ein violettes Pulver dar. Die Krystallform des Salzes ist charakteristisch für dasselbe. Es bildet dünne, mikroskopische Schüppchen, welche scheinbar durch 2 Kreisbogen begrenzt sind.

In Wasser ist es, einmal ausgeschieden, vollständig unlöslich, auch hält es kein solches gebunden.

0,2245 g hinterliefsen beim Glühen 0,0325 CuO.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2Cu$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cu	11,85	11,53	11,61.

Calciumsalz, $[C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COO]_2Ca + 3H_2O$. Analog den vorhergehenden Salzen durch Sättigung einer heifsen Lösung der Aethersäure mit Calciumcarbonat erhalten, scheidet es sich beim Eindampfen in zusammenhängenden Krystallkrusten ab, welche aus feinen Nädelchen bestehen. Sein Krystallwasser wird erst durch Erhitzen auf 180° ausgetrieben.

0,3040 g verloren 0,0290 H_2O.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2Ca + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	9,54	9,53.

0,2745 g wasserfreies Salz gaben geglüht 0,0315 CaO.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2Ca$	Gefunden
Ca	7,81	8,19.

Das Kalksalz ist leicht löslich in Wasser, auch löslich in Alkohol.

Baryumsalz, $[C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COO]_2Ba + 3H_2O$. — Es wird wie das Calciumsalz erhalten und ist diesem auch im Ansehen sehr ähnlich. In kaltem Wasser löst es sich schwerer, leicht in heifsem, unlöslich dagegen ist es in Alkohol, weshalb man es zweckmäfsig damit ausfällt.

Das durch Alkohol abgeschiedene Salz enthält nur 1 Mol. Krystallwasser, welches schon bei 120° entweicht.

0,2235 g verloren 0,0060 H_2O.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2Ba + H_2O$	Gefunden
H_2O	2,39	2,68.

Das aus Wasser krystallisirte Salz verliert seine 3 Mol. Krystallwasser erst bei 160°.

0,2920 g nahmen 0,0245 ab.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2Ba + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	8,14	8,39.

0,2175 g wasserfreies Salz gaben geglüht 0,0685 $BaCO_3$.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}O_4N)_2Ba$	Gefunden
Ba	22,49	21,85.

Das *Kaliumsalz*, wie es durch Verseifung des Collidindicarbonsäureäthers mit 1 Mol. KOH erhalten wird, ist leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser und zerfliefslich. Es krystallisirt, wie das collidindicarbonsaure Kalium, in strahligen Massen.

Ferner wurden dargestellt, jedoch nicht analysirt, ein Nickelsalz, welches in blafsgrünen Prismen, und ein Quecksilberoxydulsalz, welches in dicken Täfelchen krystallisirt.

Chlorwasserstoffcollidindicarbonäthersäure,
$C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COOH . HCl$.

Aehnlich wie die Collidindicarbonsäure, liefert auch ihr saurer Aether eine Verbindung mit Salzsäure. Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Aethersäure mit Salz-

säure und freiwilliges Verdunsten resultirt sie in dicken, durchsichtigen, würfelähnlichen Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol rein sind.

0,3395 g gaben 0,1808 AgCl = 0,0447 Cl.

0,2725 g gaben 0,1398 AgCl = 0,0346 Cl.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_4N \cdot HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	12,97	13,16	12,68.

Die Verbindung schmilzt bei 178° unter starkem Schäumen (Salzsäureabspaltung). Sie ist, im Unterschied von der entsprechenden Verbindung der Collidindicarbonsäure, leicht löslich in Alkohol, besonders in heifsem, und sehr leicht löslich in Wasser; theilt aber mit derselben den starken unangenehm sauren Geschmack.

Platindoppelsalz, $[C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COOH \cdot HCl]_2PtCl_4$. — Durch Vermischen einer salzsäurehaltigen alkoholischen Lösung der Aethersäure mit alkoholischem Platinchlorid und Verdunsten der Lösung wird es in rothen, anscheinend rhombischen Tafeln von beträchtlichem Umfang und starkem Glanz erhalten. Einmal auskrystallisirt, löst es sich nur schwierig wieder in kaltem Alkohol. Leicht wird es von Wasser aufgenommen und krystallisirt daraus in grofsen breiten Prismen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,2410 g verloren bei 120° 0,0100 H_2O.

	Berechnet für $(C_{12}H_{15}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$	Gefunden
H_2O	3,94	4,14.

0,2900 g wasserfreien Salzes gaben 0,0645 Pt.

0,2265 g wasserfreien Salzes gaben 0,0505 Pt.

	Berechnet für $(C_{12}H_{15}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	22,32	22,29	22,24.

Das wasserfreie Salz schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, bei 219° unter starkem Schäumen zu einer gelbrothen Flüssigkeit.

Collidinmonocarbonsäureäther, $C_5NH(CH_3)_3COOC_2H_5$.

Dieser Körper wurde schon von Hantzsch erhalten und zwar durch Oxydation des aus dem Hydrocollidindicarbonsäureäther durch Erwärmen mit Salzsäure entstandenen Hydrocollidinmonocarbonsäureäthers *). Die sehr geringe Ausbeute an der Hydroverbindung verhinderte jedoch die weitere Untersuchung seines Oxydationsproductes. Die Existenz desselben wurde durch Analyse seines Platindoppelsalzes nachgewiesen, welches bei 194° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt. Leichter und in gröfserer Menge läfst sich der Collidincarbonsäureäther aus der Collidindicarbonäthersäure durch Abspaltung von CO_2 gewinnen.

Die Aethersäure schmilzt, im Kölbchen erhitzt, zu einer farblosen Flüssigkeit; erhält man sie längere Zeit im Schmelzen, so steigen bald, unter gelindem Schäumen, zahlreiche Gasblasen auf. Nach und nach geräth die Flüssigkeit in's Sieden und es destillirt, während das Thermometer rasch bis ca. 250° steigt, ein farbloses, schwach nach Collidin riechendes Oel ab. Aus der zwischen 250 bis 260° übergegangenen Portion, welche den gröfsten Theil des Gesammtdestillats ausmacht, gewinnt man durch wiederholtes Fractioniren ein bei 255 bis 256° (uncorr.) siedendes farbloses Oel, von schwachem aromatischem Geruch.

Für die Folge wurde übrigens nicht reiner saurer Aether der Destillation unterworfen, sondern sein alkoholisches Extract, wie es durch Auskochen des mit titrirter Salzsäure verdampften Verseifungsproductes erhalten wurde.

Die Ausbeute an Collidincarbonsäureäther ist eine befriedigende.

Aus 260 g Dicarbonsäureäther wurden 80 g Monocarbonsäureäther gewonnen. Für sauren Aether 66 pC. Ausbeute

---

*) Ann. Chem. **215**, 42.

gerechnet, ergiebt sich als Ausbeute an Monocarbonsäureäther 57 pC. von der theoretischen Menge.

Aus 126 g Dicarbonsäureäther resultirten 40 g Monocarbonsäureäther, nach obigen Verhältnissen eine Ausbeute von 58 pC.

0,2430 g gaben 0,6065 CO_2 und 0,1730 H_2O.
0,1815 g „ bei 21° und 752 mm 10,3 ccm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$	Gefunden	
		I.	II.
C	68,39	68,07	—
H	7,77	7,89	—
N	7,25	—	7,58.

Der Collidincarbonsäureäther zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem Dicarbonsäureäther, besonders in seinen Salzen. Er ist, frisch destillirt, farblos, etwas leichter beweglich als der letztere und färbt sich nach und nach gelb. Sein spec. Gewicht beträgt 1,0315 bei 15°. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform löst er sich leicht, ebenso wird er, vermöge seines basischen Charakters, von verdünnten Mineralsäuren aufgenommen. Krystallisirte Verbindungen mit Säuren konnten jedoch nicht erhalten werden; Alkalien scheiden ihn aus den sauren Lösungen unverändert wieder ab.

Platindoppelsalz, $[C_5NH(CH_3)_3(COOC_2H_5).HCl]_2PtCl_4$. — Auf bekannte Weise erhalten, krystallisirt es, bei freiwilliger Verdunstung der Lösung, in dicken, rothgelben Prismen von Glasglanz. Einmal auskrystallisirt, löst es sich nur langsam wieder in Alkohol. Durch Aether wird es aus der alkoholischen Lösung als gelbes Oel gefällt, welches beim Umrühren zu einem Haufwerk gelber Kryställchen erstarrt. Das Salz löst sich leicht in Wasser, krystallisirt jedoch wasserfrei.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es bei 193° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, erweist sich also als identisch mit dem von Hantzsch analysirten Salze.

0,1370 g gaben geglüht 0,0335 Pt.

0,1875 g „ 0,2290 CO_2 und 0,0725 H_2O.

	Berechnet für $(C_{11}H_{15}O_2N . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	33,08	33,33	—
H	4,01	4,29	—
Pt	24,69	—	24,45.

Das nach der Verbrennung zurückbleibende Platin ist sehr voluminös, weshalb es nicht ohne Verlust bestimmt werden konnte. Der Collidincarbonsäureäther vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl. Das Gemisch beider Flüssigkeiten wird allmählich trübe und scheidet weifse Nadeln der *Jodmethylverbindung* ab, $C_5NH(CH_3)_3COOC_2H_5 . CH_3J$; die ausgeschiedenen Krystalle werden in wenig Alkohol gelöst und mit Aether bis zur gelinden Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit ist das Gefäfs mit langen seideglänzenden Nadeln des Jodmethylats erfüllt.

0,2610 g Substanz gaben 0,1950 AgJ = 0,1054 J.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N . CH_3J$	Gefunden
J	40,83	40,38.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, jedoch luftbeständig, ebenso leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 128°.

Collidinmonocarbonsäure, $C_5NH(CH_3)_3COOH + 2 H_2O$.

Der Collidincarbonsäureäther wird durch längeres Erwärmen mit alkoholischem Kali glatt in das Kalisalz der Collidinmonocarbonsäure verwandelt. Die freie Säure läfst sich hieraus nicht auf dem gewöhnlichen Wege abscheiden, da sie einerseits mit keinem der gebräuchlichen Metallsalze Niederschläge giebt, andererseits auch nicht durch Mineralsäuren ausgefällt wird, vielmehr mit ihnen leicht lösliche Salze bildet.

Am besten versetzt man das Verseifungsproduct mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure. Der gröfste Theil des Kaliumchlorids fällt aus, der Rest bleibt nach wiederholtem Eindampfen und Ausziehen mit absolutem Alkohol zurück. Zuletzt krystallisirt man die noch unreine Säure öfter aus Wasser um. Sie krystallisirt hieraus langsam und erst aus syrupdicker Lösung, in unreinem Zustand in kugligen Aggregaten von Nadeln, wenn rein, in kurzen, anscheinend tetragonalen Prismen oder in würfelähnlichen glashellen Krystallen. Die aufsergewöhnlich leichte Löslichkeit der Säure ist, im Vergleich zu den übrigen im Allgemeinen schwer löslichen Monocarbonsäuren der Pyridinbasen, bemerkenswerth. Ihr Krystallwasser verliert die Collidincarbonsäure schon unter 100°, sie ist jedoch luftbeständig.

0,5815 g verloren bei 85° 0,1065 g.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2 + 2\,H_2O$	Gefunden
H_2O	17,91	18,31.

Im Capillarrohr schmilzt die wasserhaltige Säure bei 110°, die getrocknete erst bei 155°.

0,2300 g wasserhaltige Säure gaben 0,4510 CO_2 und 0,1530 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N + 2\,H_2O$	Gefunden
C	53,73	53,53
H	7,46	7,39.

Die Collidincarbonsäure besitzt keine oder nur sehr schwach saure Reaction. — Das durch Verseifen des Collidincarbonsäureäthers entstehende *Kalisalz*, $C_5NH(CH_3)_3COOK$, erhält man entweder durch Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation, oder durch Ausfällen mit viel Aether. Es stellt, scharf getrocknet, ein leichtes gelbliches Pulver dar. Sehr leicht löslich in Wasser, zerfliefst es an der Luft. Etwas weniger leicht wird es von Alkohol aufgenommen, woraus es in concentrisch gestellten Nadeln krystallisirt.

0,1475 g Salz gaben 0,0500 K_2CO_3 = 0,0283 K.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_2N . K$	Gefunden
K	19,25	19,18.

Das *Calciumsalz* $(C_9H_{10}O_2N)_2Ca + H_2O$, durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit Calciumcarbonat erhalten, stellt ein in Wasser lösliches, schlecht krystallisirendes Pulver dar.

0,3035 g verloren bei 110° 0,0155 H_2O.

	Berechnet für $(C_9H_{10}O_2N)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H_2O	4,66	5,10.

0,2630 g gaben geglüht 0,0410 CaO.

	Berechnet für $(C_9H_{10}O_2N)_2Ca$	Gefunden
Ca	10,86	11,13.

Chlorwasserstoffcollidincarbonsäure, $C_5NH(CH_3)_3COOH . HCl$.

Die Collidincarbonsäure löst sich leicht und reichlich in concentrirter Salzsäure; die salzsaure Verbindung krystallisirt jedoch nur schwierig aus. Sie bildet zu Warzen vereinigte glänzende Nadeln oder Prismen.

0,3235 g gaben 0,2250 AgCl = 0,0524 Cl.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N . HCl$	Gefunden
Cl	17,62	17,08.

Die Salzsäureverbindung verwittert etwas beim Stehen an der Luft; wahrscheinlich verliert sie Salzsäure, denn Krystallwasser enthält sie nicht. In Wasser und auch in Alkohol ist sie leicht löslich.

Schön krystallisirt wurde das

Platindoppelsalz der Collidincarbonsäure, $[C_5NH(CH_3)_3COOH . HCl]_2PtCl_4 + H_2O$, erhalten. Das Gemisch der alkoholischen Lösungen von Collidincarbonsäure und Platinchlorid setzt beim Verdunsten dicke gelbrothe Tafeln des Platinsalzes ab. Dasselbe löst sich nur schwer in Alkohol, leicht dagegen in Wasser, von dem es 1 Mol. bindet.

0,2950 g verloren bei 120° 0,0080 H_2O.

	Berechnet für $(C_9H_{11}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O	2,36	2,71.

0,2170 g wasserfreies Salz gaben 0,2305 CO_2, 0,0705 H_2O und 0,0570 Pt.

	Berechnet für $(C_9H_{11}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C	29,22	28,94
H	3,24	3,60
Pt	26,25	26,26.

Das Salz scheidet beim Verbrennen glänzende, schwer verbrennliche Kohle ab. Es schmilzt bei 198° unter starkem Schäumen zu einer gelben Flüssigkeit.

Oxydationsproducte der Collidinmonocarbonsäure.

Wie schon eingangs erwähnt, lassen sich aus der Collidincarbonsäure, durch successive Oxydation der in ihr enthaltenen drei Methyle, folgende drei Säuren erhalten, welche eine genetische Reihe bilden:

Collidincarbonsäure $= C_5N\overset{(CH_3)_3}{\underset{H}{COOH}}$,

Lutidindicarbonsäure $= C_5N\overset{(CH_3)_2}{\underset{H}{(COOH)_2}}$,

Picolintricarbonsäure $= C_5N\overset{CH_3}{\underset{H}{(COOH)_3}}$,

Pyridintetracarbonsäure $= C_5N\begin{matrix}(COOH_4)\\ H\end{matrix}$.

Zur Oxydation dienen berechnete Mengen von Kaliumpermanganat.

a) *Lutidindicarbonsäure.*

Diese Säure entsteht aus der Collidincarbonsäure nach der Gleichung:

$$C_5N\overset{COOK}{\underset{H}{(CH_3)_3}} + 2\,KMnO_4 = C_5N\overset{(COOK)_2}{\underset{H}{(CH_3)_2}} + 2\,MnO_2 + KOH + H_2O.$$

Zur Oxydation verwendet man das Kaliumsalz der Collidincarbonsäure, wie man es durch Ausfällen mit Aether und scharfes Trocknen erhält. Es wurde in Portionen zu 10 bis 15 g in 2 bis 3 Liter Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt und im Wasserbad bis zur Entfärbung erwärmt. Die Flüssigkeit ist nach Verlauf von 18 bis 24 Stunden farblos. Man filtrirt alsdann noch heifs vom ausgeschiedenen Braunstein ab und kocht letzteren noch einigemal mit Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden stark eingeengt, mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit Bleinitrat gefällt. Der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Erkalten des eingedampften Filtrats scheidet sich die Lutidindicarbonsäure in klaren, stark glänzenden, harten Prismen aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden.

In kaltem Wasser ist die Säure schwer, leichter in heifsem löslich, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Aus Wasser krystallisirt sie mit $1^1/_2$ Mol. H_2O.

0,2315 g verloren bei 150° 0,0290 H_2O.

	Berechnet für $1^1/_2$ H_2O	Gefunden
H_2O	12,16	12,52.

Das Krystallwasser ist sehr lose gebunden; schon an der Luft, schneller über Schwefelsäure verwittert die Säure. Die Krystalle werden weifs und undurchsichtig und zerfallen schliefslich zu Pulver.

0,1440 g wasserfreier Säure gaben 0,2945 CO_2 und 0,0615 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_9O_4N$	Gefunden
C	55,38	55,77
H	4,62	4,74.

Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie im Krystallwasser, giebt dann stechend saure Dämpfe aus und entwickelt unter

starkem Aufblähen und Abscheidung schwer verbrennlicher Kohle den Geruch des Lutidins.

Im Capillarrohr erhitzt färbt sich die wasserfreie Säure bei 200° nur schwach gelb und schmilzt bei 245° zu einer klaren, wenig gefärbten Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen tritt starkes Schäumen ein.

Das Ammoniaksalz der Lutidindicarbonsäure giebt mit folgenden Metallsalzen charakteristische Reactionen:

Silbernitrat erzeugt eine gelatinöse Fällung. Das Salz wird beim Kochen in der Flüssigkeit krystallinisch und bildet dann mikroskopische Nädelchen.

Bleinitrat giebt mit concentrirten Lösungen sofort einen dicken weifsen, mit verdünnten anfangs keinen Niederschlag. Bald scheiden sich jedoch aus der klaren Lösung rhombische Täfelchen aus, die sich beim Kochen in der Flüssigkeit in kurze Prismen, wahrscheinlich ein Bleisalz mit anderem Wassergehalt verwandeln.

Kupfer-, Calcium- und Baryumsalze erzeugen keine Fällungen.

Das *Calciumsalz*, $C_5NH(CH_3)_2(CO_2)_2Ca$, durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit Carbonat erhalten, stellt undeutlich krystallinische Krusten dar. Es ist in Wasser leicht löslich.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab folgenden Kalkgehalt:

0,2080 g Salz hinterliefsen geglüht 0,0510 CaO = 0,0364 Ca.

	Berechnet für $C_9H_7O_4N . Ca$	Gefunden
Ca	17,16	17,50.

Das *Magnesiumsalz*, $C_5NH(CH_3)_2(COO)_2Mg + 3H_2O$, wird wie das Kalksalz dargestellt. Es wurde ebenfalls in krystallinischen Rinden gewonnen. Auf dem Wasserbad getrocknet enthält es 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 120° entweichen.

0,2720 g verloren 0,0560 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_7O_4NMg + 3\,H_2O$	Gefunden
H_2O	19,92	20,58.

0,2160 g wasserfreies Salz gaben 0,0390 MgO.

	Berechnet für $C_9H_7O_4N\,.\,Mg$	Gefunden
Mg	11,06	10,83.

Die Lutidindicarbonsäure verbindet sich, wie die Collidindicarbonsäure, noch mit Mineralsäuren. Sie liefert mit Salzsäure eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung; dieselbe wurde jedoch nicht näher untersucht.

Das charakteristischste Salz der Lutidindicarbonsäure ist das *Platindoppelsalz*, $[C_5NH(CH_3)_2COOH\,.\,HCl]_2PtCl_4 + 6\,H_2O$. — Auf bekannte Weise erhalten stellt es, bei schneller Ausscheidung goldglänzende rhombische Schüppchen dar. Aus Wasser umkrystalisirt bildet es rothgelbe, glänzende Tafeln oder Prismen, die zerrieben ein gelbes Pulver geben. Die Farbe dieses Pulvers geht beim Trocknen in eine noch hellere, fast weifse, über. Besonders merkwürdig aber ist der hohe Wassergehalt des Platindoppelsalzes.

0,2845 g zeigten nach dem Trocknen bei 120° eine Gewichtsabnahme von 0,0345 g.

	Berechnet für $(C_9H_9O_4N\,.\,HCl)_2PtCl_4 + 6\,H_2O$	Gefunden
H_2O	11,85	12,12.

0,1710 g wasserfreies Salz gaben bei der Verbrennung 0,1675 CO_2, 0,0435 H_2O und 0,0415 Pt.

	Berechnet für $(C_9H_9O_4N\,.\,HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C	27,03	26,71
H	2,50	2,82
Pt	24,28	24,26.

In Wasser und Alkohol ist das Platindoppelsalz leicht löslich. Im Capillarrohr erhitzt bräunt sich das wasserfreie Salz nur wenig bei 250°, es ist jedoch noch nicht bei 290° geschmolzen.

Die zweite der durch Oxydation der Collidincarbonsäure entstehenden Säuren ist die

b) *Picolintricarbonsäure.*

Sie bildet sich nach der Gleichung :

$$C_5N\begin{matrix}COOK\\(CH_3)_3\\H\end{matrix} + 4\,KMnO_4 = C_5N\begin{matrix}(COOH)_3\\(CH_3)\\H\end{matrix} + 4\,MnO_2 + 2\,H_2O + 2\,KOH.$$

Man verwendet etwa dieselben Mengen von collidincarbonsaurem Kalium zur Oxydation, wie bei der Darstellung der Lutidindicarbonsäure angegeben ist. Nach eingetretener Entfärbung (die Oxydation ist nach 1- bis 2 tägigem Erwärmen im Wasserbad beendet) filtrirt man heifs vom Braunstein ab, neutralisirt mit HNO_3, fällt mit Bleinitrat und zersetzt das Bleisalz mit H_2S. Die durch Eindampfen gewonnene Säure enthält etwas Lutidindicarbonsäure, welche sich leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren entfernen läfst, da sie schwerer löslich ist als die Picolintricarbonsäure. Man erhält so letztere in feinen, zu leichten Flocken vereinigten Nadeln.

Die Säure enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 100° ausgetrieben werden.

0,4080 g lufttrockener Säure verloren 0,0550 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_7O_6N + 2\,H_2O$	Gefunden
H_2O	13,79	13,72.

0,1850 g gaben 0,2365 CO_2 und 0,0435 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_7O_6N$	Gefunden
C	48,00	47,77
H	3,11	3,50.

Im Capillarrohr erhitzt färbt sie sich wenig unter 200° gelb, bei 210 bis 220° braun und schwarz, bis sie bei 238° unter starkem Schäumen schmilzt.

Das Ammoniumsalz der Picolintricarbonsäure zeigt folgende Reactionen :

Silbernitrat giebt eine gelatinöse, beim Kochen dichter werdende Fällung.

Baryumchlorid erzeugt in nicht zu verdünnter Lösung des Ammonsalzes einen voluminösen, beim Kochen der Flüssigkeit unverändert bleibenden Niederschlag.

Calciumchlorid giebt keine oder nur eine geringe Fällung.

Blei und Quecksilbernitrat erzeugen schwere weifse Niederschläge; das Quecksilbersalz ist in heifsem Wasser löslich.

Kupfer- und Zinksalze gaben keine Fällungen.

Durch Eisenoxydulsalz wird die Lösung der Picolintricarbonsäure gelb gefärbt. Essigsäure ändert an der Färbung nichts.

Das *Silbersalz*, $C_5NH(CH_3)(COOAg)_3$, durch Fällung mit Silbernitrat erhalten, stellt einen voluminösen schwer trocknenden Niederschlag dar, der sich beim Trocknen in höherer Temperatur gelblich färbt. Es ist lichtbeständig.

0,4555 g bei 130° getrockneter Substanz gaben geglüht 0,2690 Ag.

	Berechnet für $C_9H_4O_6NAg_3$	Gefunden
Ag	59,03	59,05.

Das *Baryumsalz*, $[C_5NHCH_3(COO)_3]_2Ba_3$, ebenfalls durch Fällung erhalten, ist auch amorph; es bildet getrocknet ein hartes sandiges Pulver. Zur Analyse wurde bei 150° getrocknetes Salz verwandt.

0,4555 g gaben geglüht 0,3147 $BaCO_3$.

	Berechnet für $(C_9H_{14}O_6N)_2Ba_3$	Gefunden
Ba	48,07	48,05.

Die Picolintricarbonsäure verbindet sich nicht mehr mit Mineralsäuren; sie liefert auch kein Platindoppelsalz.

Als letztes Oxydationsproduct der Collidincarbonsäure mittelst Kaliumpermanganat wurde die

c) *Pyridintetracarbonsäure*

gewonnen. Dieselbe hat unter den Benzolderivaten die Pyromellithsäure als Analogon.

Ihre Entstehung aus Collidincarbonsäure erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_5N\begin{matrix}COOK\\(CH_3)_3\\H\end{matrix} + 6\,KMnO_4 = C_5N\begin{matrix}(COOK)_4\\H\end{matrix} + 3\,H_2O + 6\,MnO_2 + 3\,KOH.$$

Geht schon bei der Darstellung der Picolintricarbonsäure die Oxydation langsam voran, so wird das auf Tetracarbonsäure zu oxydirende Gemisch von collidincarbonsaurem Kalium und Kaliumpermanganat selbst nach 4- bis 5 tägigem Erwärmen noch nicht völlig farblos; da aufserdem ein Theil der gebildeten Polycarbonsäuren, wie schon bei der analogen Darstellung der Picolintetracarbonsäure und Pyridinpentacarbonsäure aus Collidindicarbonsäure beobachtet worden ist, weiter zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt wird, so bietet die Isolirung der Pyridintetracarbonsäure einige Schwierigkeit.

Man verwendet, um eine zu weitgehende Oxydation möglichst zu verhüten, etwas weniger als die berechnete Menge Kaliumpermanganat zur Oxydation und entfärbt die nach 4 tägigem Erwärmen noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol.

Ebenso wenig, wie es gelang, die freie Pyridinpentacarbonsäure durch Zersetzung ihres Blei- oder Quecksilbersalzes durch Schwefelwasserstoff zu erhalten, ebenso wenig läfst sich die Pyridintetracarbonsäure auf diese Art gewinnen, da sie selbst durch oftmalige Umwandlung in ihr Bleisalz und Zerlegung desselben mit H_2S nicht von Kali befreit werden konnte.

Auch glückte die Abscheidung saurer Kalisalze durch concentrirte Salpetersäure nicht, wie sie behufs Darstellung der Pentacarbonsäure mit vielem Erfolg ausgeführt wurde.

Doch gelang es, die aus dem Bleisalz erhaltene kalihaltige Säure, nachdem die zuerst auskrystallisirenden, aus Picolintricarbonsäure bestehenden Parthien entfernt waren, nach dem Ansäuern mit viel concentrirter Schwefelsäure durch Ausschütteln mit sehr viel Aether kalifrei zu erhalten. Die von letzterem aufgenommenen Mengen sind jedoch so gering, dafs man zur Gewinnung von ½ g der Säure circa 3 Liter Aether braucht. Zudem ist die so erhaltene Pyridintetracarbonsäure nicht ganz rein, wie die später unter II. aufgeführte Analyse derselben zeigt.

Mit mehr Glück wurde die Säure, wenngleich auch nicht ganz rein, durch Zersetzung ihres Kupfersalzes gewonnen. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung der Kalisalze wird mit HNO_3 genau neutralisirt, stark eingeengt und die vom ausgeschiedenen Salpeter abfiltrirte Lösung mit Kupferacetat gefällt. Die Kupfersalze der Lutidindicarbonsäure und der Picolintricarbonsäure bleiben hierbei in Lösung. Der Niederschlag von pyridintetracarbonsaurem Kupfer wird anhaltend mit heifsem Wasser, zuletzt mit Essigsäure ausgewaschen; durch Zersetzung desselben mit H_2S erhält man die Pyridintetracarbonsäure. Sie krystallisirt erst aus syrupdicker Lösung in feinen Nädelchen aus, welche 2 Mol. Krystallwasser binden.

0,6060 g Säure verloren bei 150° 0,0735 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_5O_8N + 2\,H_2O$	Gefunden
H_2O	12,37	12,12.

In Wasser ist die Säure sehr leicht, sehr schwer in Alkohol und Aether löslich. Bei 188° schmilzt sie, ohne sich zu färben unter starkem Schäumen.

Die Elementaranalyse ergab, trotzdem die Säure mehrfach in das Kupfersalz umgewandelt wurde, immer zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff. Vielleicht enthielt sie, wofür auch die etwas zu niedrig ausgefallene Wasserbestimmung zu

sprechen scheint, noch etwas Krystallwasser, trotzdem sie längere Zeit auf 150° erhitzt worden war.

0,1885 g wasserfreier Substanz gaben 0,2855 CO_2 und 0,0410 H_2O.
0,1835 g „ „ „ 0,2775 „ „ 0,0370 „

	Berechnet für $C_9H_5O_8N$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	42,35	41,30	41,24
H	1,96	2,41	2,48.

Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie leicht, giebt stechend saure Dämpfe aus und hinterläfst, den Geruch des Pyridins entwickelnd, schwer verbrennliche Kohle. Die Lösung der freien Säure giebt mit Eisenchlorid einen gelblichen flockigen Niederschlag; Calciumchlorid erzeugt darin keine oder geringe, Baryumchlorid dagegen eine starke weifse Fällung, die beim Kochen der Flüssigkeit pulverig wird. Kupferacetat und -sulfat geben mit nicht zu verdünnten Lösungen sofort hellblaugrüne, in Wasser und Essigsäure auch beim Kochen unlösliche amorphe Fällungen.

Die wässerige Lösung des Ammonsalzes erzeugt mit Cadmiumsulfat einen in heifsem Wasser und Essigsäure unlöslichen pulverigen Niederschlag.

Zinksulfat giebt keine, Silbernitrat eine gelatinöse Fällung, die sich während des Trocknens am Licht dunkel färbt. Beim Erhitzen im Tiegel zersetzt sich das Silbersalz plötzlich, indem es unter sehr starkem Anschwellen zu theeblätterähnlich vertheiltem grauschwarzem Silber verglimmt. Eisenoxydulsalze färben die wässerige Lösung der Pyridintetracarbonsäure braunroth, nach Zusatz von Essigsäure dunkel kirschroth. Nach 3- bis 4 tägigem Stehen ist die Flüssigkeit wieder farblos geworden.

Das *Kupfersalz*, $C_5NH(CO_2)_4Cu_2 + 2^1/_2 H_2O$, dessen Darstellungsweise und Eigenschaften zum Theil schon angeführt sind, enthält, wie die Formel zeigt, $2^1/_2$ Mol. Wasser,

welche erst bei circa 200° ausgetrieben werden. Die Farbe des Salzes geht hierbei aus hell blaugrün in dunkel olivengrün über.

0,5965 g lufttrockenen Salzes verloren 0,0640 H_2O.

	Berechnet für $C_9HO_8NCu_2 + 2^1/_2 H_2O$	Gefunden
H_2O	10,63	10,72.

0,2045 g wasserfreies Salz gaben 0,2090 CO_2, 0,0210 H_2O und 0,0875 CuO.

0,2600 g wasserfreies Salz gaben geglüht 0,1090 CuO = 0,0871 Cu.

	Berechnet für $C_9HO_8NCu_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	28,57	27,87	—
H	0,26	1,12	—
Cu	33,59	34,13	33,48.

Das *Baryumsalz*, $C_5NH(CO_2)_4Ba_2 + 2^1/_2 H_2O$, durch Fällung mit Baryumchlorid erhalten, bildet einen pulverigen Niederschlag, der beim Trocknen gelblich wird. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde bis 150° erhitzt, wodurch es wasserfrei wird.

0,7920 g verloren 0,0645 H_2O.

	Berechnet für $C_9HO_8NBa_2 + 2^1/_2 H_2O$	Gefunden
H_2O	7,89	8,14.

0,4495 g wasserfreies Salz gaben beim Glühen 0,3380 $BaCO_3$ = 0,2315 Ba.

	Berechnet für $C_9HO_8N . Ba_2$	Gefunden
Ba	52,19	51,50.

Von den im Vorstehenden beschriebenen Carbonsäuren synthetisch dargestellter Pyrdinbasen ist bis jetzt keine durch Oxydation der Alkaloïde, auch nicht auf anderem Wege erhalten worden; wenigstens gilt dies mit Sicherheit von der Collidinmonocarbonsäure, der Lutidindicarbonsäure und der Pyridintetracarbonsäure. Ob die Picolintricarbonsäure mit einer von Besthorn und Fischer *) durch Oxydation des

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 71.

Flavenols erhaltene Picolintricarbonsäure identisch, ist zweifelhaft; einerseits liegt nämlich der Schmelzpunkt der aus Flavenol gewonnenen Säure um 6 bis 8° tiefer, nämlich bei 230 bis 232°, andererseits ist die Löslichkeit der Kalk- und Barytsalze beider Säuren und auch ihr Verhalten zu Eisenoxydulsalzen verschieden. Aus Flavenol erhaltene Picolintricarbonsäure erzeugt mit letzteren eine dunkelbraunrothe, aus Collidincarbonsäure gewonnene Säure eine gelbe durch Essigsäure nicht beeinflufste Färbung.

Die Möglichkeit der Identität beider Säuren ist jedoch nicht ausgeschlossen und es wäre durch eingehendere Untersuchungen das Verhältnifs genannter Säuren zu einander endgültig festzustellen.

Mittheilungen aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.

Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Verbindungen *);

von *Richard Brix.*

Im Jahre 1859 zeigten uns Perkin und Duppa **) die Umsetzung des bromessigsauren Aethyls in die entsprechende Jodverbindung mittelst Jodkalium, nachdem sie vorher vergeblich versucht hatten, im bromessigsauren Aethyl das Brom direct

---

*) Inauguraldissertation, Tübingen 1882.

) Diese Annalen **112, 125.

durch freies oder durch das im Chlorjod enthaltene Jod zu ersetzen. Durch die Anwendung des Jodmetalls wurde ein neues interessantes Feld erschlossen, um dessen Bearbeitung sich später viele Chemiker verdient machten.

Trotz der schon ziemlich grofsen Zahl seither angestellter Versuche gleicher Richtung fehlt uns aber noch eine allgemeine Uebersicht über das Verhalten der verschiedenen anorganischen Halogenverbindungen und ihre Fähigkeit, sich mit den organischen umzusetzen, sowie andererseits auch die genaue Kenntnifs, in wie weit die Umsetzbarkeit von der Constitution der organischen Verbindungen abhängt.

Wir wissen aus den bisherigen Versuchen, dafs gewisse leichte Metalle wie K, Al und andere das Jod abgeben und Chlor dafür aufnehmen, während ihre Chloride sich mit den organischen Jodiden nicht umsetzen. Andererseits wissen wir, dafs das Hg den organischen Jodiden das Jod entzieht und durch Chlor oder Brom ersetzt und ebenso das Brom derselben durch Chlor.

Es verhält sich also das Hg gerade umgekehrt wie K und Al; jenes bevorzugt das J vor Cl und Br, diese dagegen das Cl vor Br und dieses vor Jod. Für andere Metalle sind aber so vereinzelte Beobachtungen vorhanden, dafs man nicht mit Bestimmtheit angeben kann, welchen der Salzbildner sie bevorzugen.

Es ist aber nicht nur für unsere Kenntnifs der Affinitätsverhältnisse der Metalle, sondern auch für die Praxis der Darstellung organischer Halogenverbindungen ihre genaue Erforschung von Wichtigkeit.

Ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Lothar Meyer den Einflufs studirt, welchen die Natur der in den anorganischen Halogenverbindungen enthaltenen Elemente auf die Fähigkeit, sich mit den Halogenverbindungen der Alkohole und alkoholartigen Körper umzusetzen, ausübt.

Die bereits genügend untersuchten Stoffe habe ich nicht nochmals untersuchen wollen, sondern neue in Arbeit genommen, welche besonders geeignet erschienen, die noch vorhandenen Lücken auszufüllen. Da es wahrscheinlich ist, dafs nahe verwandte Elemente sich ähnlich verhalten werden, so habe ich nicht alle Glieder einer Familie untersucht, z. B. nicht die übrigen Alkalien, die sich wahrscheinlich wie Kalium verhalten und das Cl bevorzugen werden.

Von den Metallen der alkalischen Erden untersuchte ich *Calcium* und *Baryum*, von dehnbaren Schwermetallen *Kupfer, Zink, Cadmium, Thallium* und *Blei*; von Halbmetallen das *Arsen, Antimon* und *Wismuth*. Dagegen habe ich die organischen Verbindungen nur so weit variirt, wie es aus praktischen Gründen wünschenswerth war.

Ich benutzte *Aethyljodid, Isobutylchlorid, Benzylchlorid* und *Monochloressigäther*, also lauter Verbindungen, die als alkoholische Halogenverbindungen aufzufassen sind.

Die Literatur des Gegenstandes habe ich am Schlufs zugleich mit den Ergebnissen meiner Arbeit zusammengestellt.

Alle Präparate wurden auf deren Reinheit geprüft, die anorganischen auf dem gewöhnlichen Wege der qualitativen Analyse, die organischen durch ihre Siedepunkte und sonstige bekannte Merkmale.

Es ist eine der Hauptbedingungen bei vorliegender Arbeit gewesen, dafs man stets mit wasserfreien Substanzen operirte, um möglichst jede secundäre Reaction zu vermeiden. Bei Anwendung der Stoffe, welche wie Chlorcalcium und andere sehr rasch Wasser anziehen, war natürlich eine möglichst rasche Manipulation erforderlich.

1. *Chlorcalcium und Jodäthyl*, $CaCl_2 + 2(C_2H_5J)$.

Reines geschmolzenes Chlorcalcium wurde in einem heifsen Mörser möglichst rasch gepulvert und mit der demselben ent-

sprechenden Menge Jodäthyl in dem oben angegebenen Verhältnifs in einem Kochkölbchen versetzt. Der Rückflufskühler, an welchem das Kölbchen gut schliefsend angebracht war, stand durch ein Glasrohr mit einer durch kaltes Wasser gekühlten Vorlage in Verbindung. Das Gemisch wurde nun im Wasserbad zum Sieden erhitzt. Es trat indessen selbst nach 5 stündigem Kochen aufser einer ganz geringen Jodabscheidung weder an dem Chlorcalcium noch dem Jodäthyl irgend eine sichtbare Veränderung ein und in der gekühlten Vorlage wurde nichts condensirt. Der flüchtige Inhalt des Kölbchens wurde im Wasserbad langsam abdestillirt. Das bei 72° übergehende Destillationsproduct war kaum merklich gefärbt. Das von der Destillation im Rückstand verbliebene Calciumsalz wurde bei + 100° vollständig getrocknet, bis auch nicht die geringste Spur etwa zurückgehaltenen Jodäthyls anwesend sein konnte, in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat zur Trocknifs verdampft. Eine vorgenommene Probe ergab nicht die geringste Jodreaction, eine Substitution konnte demnach nicht erfolgt sein. Es verhält sich also das Chlorcalcium wie Chlorkalium.

II. *Chlorbaryum und Jodäthyl*, $BaCl_2 + 2 C_2H_5J$.

Das durch einige Stunden bei + 130° getrocknete Chlorbaryum wurde, analog dem vorigen Versuche, in feinzertheiltem Zustande mit Jodäthyl am Rückflufskühler durch 5 bis 6 Stunden zum Sieden erhitzt, ohne dafs eine Umsetzung erfolgt wäre. In dem bei + 100° getrockneten Baryumsalze war kein Jod nachweisbar. Ich wiederholte nun den Versuch nochmals, indem ich das Baryumchlorid mit Jodäthyl und dessen 3- bis 4 facher Menge Alkohol in einer Röhre einschlofs. Das Gemisch wurde durch 4 bis 5 Stunden auf + 130 bis 140° erhitzt. Nach dieser Zeit liefs ich abkühlen und öffnete das Rohr, in welchem kaum ein Druck vorhanden

war. Der flüssige Antheil wurde abfiltrirt und der Destillation unterworfen. Im Destillate war nur wenig Chloräthyl vorhanden.

Das von der Flüssigkeit abgetrennte Salz wurde in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat zur Trocknifs verdampft. Das erhaltene Salz wurde über + 100° einige Zeit getrocknet und nochmals aus Wasser krystallisirt. Ein Theil seiner Lösung wurde mit Silbernitrat ausgefällt :

0,5606 g des Niederschlags gaben im Chlorstrom 0,5455 AgCl. Demnach enthielt der Niederschlag 7,42 pC. AgJ und 92,58 pC. AgCl.

Es war also ein ganz geringer Umsatz erfolgt.

III. *Jodbaryum und Isobutylchlorid*, $BaJ_2 + 2\,(CH_3)_2CH{-}CH_2Cl$.

Das über Schwefelsäure sorgfältig getrocknete Jodbaryum wurde mit einem geringen Ueberschufs von Isobutylchlorid in einem Kölbchen zusammengebracht und am aufsteigenden Kühler durch 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Es trat jedoch auch nicht die geringste sichtbare Veränderung ein; das Isobutylchlorid destillirte unverändert ab bei + 68°.

Im rückständigen Salz konnte kein Chlor nachgewiesen werden. Dieses Verhalten des Jodbaryums ist merkwürdig, da man bei der Unbeständigkeit dieser Verbindung annehmen sollte, dafs das Jod durch ein anderes Halogen leicht substituirt werden könnte.

IV. *Jodbaryum und Monochloressigsäureester*,
$J_2Ba + 2(C_2H_2ClO{-}O{-}C_2H_5)$.

Ein geringer Ueberschufs des über Schwefelsäure getrockneten Baryumsalzes wurde mit dem Monochloressigester zusammengebracht. Schon beim Uebergiefsen des Salzes trat eine Gelbfärbung des Esters ein. Das Gemisch wurde zur Unterstützung der Reaction am aufsteigenden Kühler im Wasserbad erwärmt. Die Wechselwirkung trat rasch und ener-

gisch ein und konnte die Operation nach ungefähr 40 bis 45 Minuten, nachdem keine weitere Veränderung mehr erfolgte, unterbrochen werden. Das Kölbchen wurde abgenommen und gut verstopft über Nacht stehen gelassen. Der Ester hatte sowohl in Farbe als auch sonstigen Merkmalen alle Eigenschaften des Jodessigsäureesters. Er siedete unter Zersetzung bei + 176 bis 182°. Ueber Schwefelsäure längere Zeit stehen gelassen, verlor er Jod. Im Kolben befanden sich aufser dem Baryumsalz noch kleine Mengen abgeschiedenen Jods. Das Salz wurde zuerst bei + 100°, später auf + 150° erhitzt, um etwaige Beimengungen zu zerstören. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und nachheriges Trocknen bei + 130° gereinigte Baryumsalz enthielt nur geringe Mengen von Jod, die sich im Uebrigen aus dem geringen Ueberschufs des angewandten Salzes leicht erklären.

V. *Jodbaryum und Benzylchlorid*, $BaJ_2 + 2(C_6H_5 . CH_2Cl)$.

Das fein zerriebene über Schwefelsäure getrocknete Jodbaryum wurde mit der entsprechenden Menge des Benzylchlorids in einem Rohr eingeschlossen und bei Zimmertemperatur durch längere Zeit (5 Tage) der Einwirkung überlassen und häufig umgeschüttelt. Am dritten Tage waren bereits feine Krystallnadeln des Jodids an den Wandungen der Röhre wahrnehmbar und da weder am vierten noch am fünften Tage eine weitere Bildung von Krystallen eintrat, konnte man zum Oeffnen der Röhre schreiten. Es entstiegen derselben die charakteristischen, heftig riechenden Dämpfe von Benzyljodid. Der Röhreninhalt wurde zur Trennung des Baryumsalzes vom entstandenen Jodid und unzersetztem Chlorid mit kaltem destillirtem Wasser behandelt. Die wässerige durch einen Scheidetrichter abgeschiedene Lösung hatte eine schwach gelbliche Färbung, die von Jod herrührte. Sie wurde durch einige Zeit zum Kochen erhitzt, filtrirt, das Filtrat zur Trock-

nifs verdampft, das zurückgebliebene Salz zur Zerstörung etwa noch vorhandener Beimengungen auf + 140° längere Zeit erhitzt und das so erhaltene schwach gelb gefärbte Pulver aus Wasser nochmals umkrystallisirt. Es enthielt Jod und Chlor. Es hatte also ein theilweiser Umsatz stattgefunden.

VI. *Kupferchlorid und Jodäthyl*, $CuCl_2 + 2 C_2H_5J$.

Das vollkommen entwässerte Kupferchlorid gab mit Jodäthyl am Rückflufskühler keine Umsetzung. Dieses Verhalten des Kupferchlorids war jedenfalls um so merkwürdiger, als Oppenheim *) durch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kupferbromid ($CuBr_2$) auf Jodallyl bei gewöhnlicher Temperatur Bromallyl und durch eine wässerige Lösung von Kupferbromid aus Jodamyl bei 110° Bromamyl erhielt. Ich versuchte daher eine Substitution durch ein etwas abweichendes Verfahren zu erreichen. Es wurden 4,00 g vollkommen wasserfreien Kupferchlorids mit einem geringen Ueberschufs (etwa 10,00 g) von Jodäthyl und der 2- bis 3fachen Menge absoluten Alkohols in ein Rohr eingeschlossen. Auf Zusatz von Alkohol trat fast sofort eine bläulichgrüne Färbung des Gemisches ein, die jedenfalls von der Bildung eines basischen Salzes des Kupferchlorids herrührte. Die Röhre wurde durch 6 Stunden einer Temperatur von + 150 bis 160° im Luftbad ausgesetzt. Nach dieser Zeit war der Röhreninhalt dunkelbraun gefärbt, am Boden ein feines Pulver von Kupferjodür (Cu_2J_2) abgesetzt. Beim Oeffnen entwich unter starkem Ueberdruck *Chloräthyl*. Der Röhreninhalt wurde nun möglichst rasch in ein durch Eis gekühltes Destillirkölbchen filtrirt und hierauf im Wasserbad der Destillation unterworfen. Ich erhielt noch wenig reines Chloräthyl, das in der innerhalb

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 442.

+ 12 bis 18° übergehenden Fraction aufgefangen wurde. Innerhalb + 18 und 35° erhielt ich nahezu ²/₅ des angewandten Alkohols als *Aethyläther*, der noch stark mit Chloräthyl gemengt war. Die Bildung von Aethyläther ist nicht auffallend, da das Kupferchlorid wasserentziehend wirkt. Die im Destillirkölbchen verbliebene braune Flüssigkeit bestand aus einer Lösung von freiem Jod in Alkohol und etwas Aether. Das auf dem Filter verbliebene bräunliche Pulver von Kupferjodür war chlorfrei.

VII. *Jodzink und Monochloressigester*,
$ZnJ_2 + 2\, C_2H_2ClO-O-C_2H_5$.

Der hierzu verwandte Monochloressigester hatte den Siedepunkt + 143 bis 144°. Das Zinksalz war aus Zink und Jod bei Gegenwart von wenig Wasser dargestellt, eingedampft und destillirt worden. Es wurde mit dem Ester in der entsprechenden Menge übergossen und einige Stunden bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach kurzer Zeit war bereits eine Farbenveränderung an der Flüssigkeit wahrnehmbar, ohne dafs man jedoch nach 3 bis 4 Stunden den Geruch nach Jodessigester hätte bemerken können. Der Kolbeninhalt wurde daher behufs rascherer Einwirkung am Rückflufskühler im Wasserbad langsam erwärmt. Bei + 60° trat bereits unter Braunfärbung des Esters eine ziemlich lebhafte Reaction ein, welche bei + 90 bis 100° ihren Höhepunkt erreichte. Nach ungefähr einer Stunde, nachdem eine weitere Aenderung des Gemisches nicht einzutreten schien, liefs ich abkühlen und nahm das Kölbchen ab. Der Inhalt desselben war dunkel braunroth gefärbt und entwickelte den durchdringend stechenden, heftig zu Thränen reizenden Geruch des Jodessigesters. Das angewandte Jodzink war fast vollständig in der Flüssigkeit gelöst. Zur Trennung des Salzes wurde der Kolbeninhalt mit kaltem

destillirtem Wasser geschüttelt und auf einen Scheidetrichter gebracht, und dies so oft wiederholt, bis die Anfangs von freiem Jod gelblich gefärbte Lösung des Zinksalzes nahezu farblos ablief. Die wässerigen Antheile wurden zusammengebracht und mit möglichst wenig Aether bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt. Die stets unzureichenden Mengen hatten den Zweck, dafs von dem in Lösung befindlichen Chlorzink möglichst wenig vom Aether aufgenommen werde. Die so erhaltene farblose Lösung des Zinksalzes wurde verdampft, der zerfliefsliche Salzrückstand nochmals in Wasser gelöst, filtrirt, und das Filtrat auf Jod untersucht. Es waren kaum nennenswerthe Mengen vorhanden, so dafs also eine fast oder ganz vollständige Substitution des Jods durch Chlor stattgefunden hatte. Die Glattheit der Reaction, sowie deren Raschheit liefern uns daher im Jodzink ein sehr schätzbares Mittel zu Umsetzungen. Der aus der wässerigen Lösung abgeschiedene Jodessigsäureester wurde über Schwefelsäure getrocknet, wo er jedoch theilweise Jod verliert. Er bildete eine braunrothe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, bei + 175 bis 180° unter Zersetzung siedend.

VIII. *Jodzink und Benzylchlorid*, $ZnJ_2 + 2\,C_6H_5.CH_2Cl$.

Das trockene, sehr fein zerriebene Jodzink wurde mit der entsprechenden Menge Benzylchlorid vom Siedepunkt + 176° in einen Kolben eingetragen. Nach einigem Umschütteln war die überstehende Flüssigkeit röthlich gefärbt. Das Gemenge wurde zur Herbeiführung einer lebhafteren Reaction vorsichtig erwärmt. Bei + 35° war die überstehende Flüssigkeit bereits dunkelroth gefärbt. Ich steigerte die Temperatur bis auf ungefähr + 45 bis 50°, doch war kaum dieser Punkt erreicht, als der Kolbeninhalt in heftiges Schäumen gerieth und eine schmutzigbraune Farbe annahm. Hierbei entwichen, trotzdem die Operation am Rückflufskühler vorge-

nommen wurde, weifse Dämpfe von Benzyljodid aus dem Kühlrohr, die die Augen und die Athmungsorgane heftig angriffen.

Um zu weit gehende Zersetzungen zu vermeiden, versuchte ich die Einwirkung vom Jodzink auf Benzylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur.

Das vollständig getrocknete und fein gepulverte Jodzink wurde mit einem geringen Ueberschufs von Benzylchlorid in einem Kolben zusammengebracht, derselbe gut verkorkt unter häufigem Umschütteln durch mehrere Tage einer Temperatur von + 8 bis 12° ausgesetzt. Bereits nach ungefähr 24 Stunden schieden sich kleine Krystallnadeln von Benzyljodid an den Wandungen des Kölbchens ab. Erst am vierten Tage, nachdem weder weitere Krystallbildung noch stärkere Farbenänderung beobachtet werden konnte, wurde das Kölbchen geöffnet. Der Inhalt rauchte stark an der Luft. Die Krystallnadeln wurden von dem flüssigen Antheil mechanisch getrennt und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe lag etwas über + 21° *), welche zu niedere Zahl wahrscheinlich durch die Unreinheit des Products bedingt war. Die im Kölbchen verbliebene rothe Flüssigkeit und das am Boden befindliche Zinksalz wurden wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Mit den wässerigen Auszügen wurde ebenso wie im vorhergehenden Fall verfahren. Der Zinksalzrückstand bestand aus einem Gemisch von Jod und Chlorzink.

IX. *Jodzink und Isobutylchlorid*, $ZnJ_2 + 2(CH_3)_2CH.CH_2Cl$.

Das Jodzink, durch Einwirkung von Joddampf auf geschmolzenes Zink dargestellt, wurde fein gepulvert und über Schwefelsäure getrocknet. Das zur Reaction verwandte Isobutylchlorid hatte den Siedepunkt + 68,5°. Die entsprechende

*) Der Schmelzpunkt des reinen Jodids liegt bei + 24°.

Menge des getrockneten Jodzinks wurde mit dem Isobutylchlorid in einem Kölbchen übergossen und gut verstopft über Nacht stehen gelassen, am nächsten Tag durch 2½ bis 3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das Chlorid liefs sich fast unverändert abdestilliren; doch waren einige Tropfen eines fuselig riechenden, in Wasser löslichen, durch Salze wieder abscheidbaren Oels, wahrscheinlich Isobutylalkohol gebildet worden. Das Zinksalz enthielt kein Chlor.

X. *Cadmiumchlorid und Jodäthyl*, $CdCl_2 + 2\,C_2H_5J$.

Das bei 200° getrocknete fein gepulverte Cadmiumchlorid gab mit Jodäthyl am Rückflufskühler keine Umsetzung. Als das trockene Cadmiumchlorid mit Jodäthyl und dessen 2- bis 3 fachem Volum Alkohol in eine Röhre eingeschlossen und durch 6 bis 7 Stunden im Luftbad auf + 130 bis 140° erhitzt wurde, war nach der Abkühlung sehr starker Druck vorhanden. Der Inhalt, in ein durch Eis gekühltes Kölbchen filtrirt und langsam auf dem Wasserbad destillirt, fing bei + 15° an zu sieden. Der zwischen + 15 und + 25° übergehende Antheil hatte einen angenehmen Geruch, gab starke Chlorreaction, war aber reichlich mit Aethyläther gemischt. Von + 25 bis + 37° erhielt ich noch eine beträchtliche Menge Aethyläther. Das im Rückstand verbliebene Cadmiumsalzgemisch trocknete ich durch längere Zeit bei + 100°, löste nochmals in Wasser, filtrirte und dampfte das Filtrat zur Krystallisation ein. Es enthielt viel Jod und wenig Chlor.

XI. *Bromcadmium und Monochloressigester*,
$CdBr_2 + 2\,C_2H_2ClO{-}O{-}C_2H_5$.

Das wohl getrocknete Salz wurde, nachdem dasselbe zuvor fein gepulvert war, mit einem kleinen Ueberschufs Monochloressigester am Rückflufskühler im Wasserbad durch 3 Stunden erhitzt. Da die Einwirkung eine kaum merkliche

war, erwärmte ich später das Gemisch durch einige Zeit auf + 140° im Sandbad. Die erhaltene gelbe Flüssigkeit, die einen durchdringenden Geruch verbreitete, wurde abfiltrirt; sie siedete zwischen + 145 und 155°, bei welcher Temperatur Zersetzung eintrat. Es bestand demnach das Product aus einem Gemisch von Monochlor- mit etwas Monobromessigsäureester. Das im Rückstand verbliebene Salzgemisch wurde in Wasser gelöst, filtrirt, zur Trocknifs verdampft, durch einige Zeit auf + 130° erhitzt, abermals in Wasser gelöst, filtrirt und verdampft.

0,9382 g des Silberniederschlags gaben 0,7327 Chlorsilber, enthielten also 92,49 pC. AgBr und 7,51 pC. AgCl.

Der Umsatz war also sehr gering.

XII. *Bromcadmium und Benzylchlorid*, $CdBr_2 + 2\,C_6H_5 . CH_2Cl$.

Das Benzylchlorid wurde mit der äquivalenten Menge des Cadmiumbromids im Wasserbad am Rückflufskühler erwärmt. Nach 2 Stunden verschwand die früher das Cadmiumsalz deckende Flüssigkeit, indem der Inhalt des Kölbchens eine grünlich gelbe Masse bildete. Nachdem das Gemisch abgekühlt war, wurde das Kölbchen abgenommen. Es entstiegen demselben weifse Dämpfe von dem erstickenden, zu Husten und Thränen reizenden Geruch des Benzylbromids. Es hatten sich viel schmierige Massen gebildet, denen das Cadmiumsalz schwer durch Wasser zu entziehen war.

Ein Theil der wässerigen Salzlösung mit Silbernitrat ausgefällt gab 0,4480 g Niederschlag, der im Chlorstrom 0,3486 AgCl lieferte, demnach 93,67 pC. AgBr und nur 6,33 pC. AgCl enthielt.

Der Umsatz war also sehr gering.

XIII. *Bromcadmium und Jodäthyl*, $CdBr_2 + 2\,C_2H_5J$.

Das gut getrocknete Bromcadmium gab mit Jodäthyl am Rückflufskühler keine Umsetzung.

XIV. *Jodcadmium und Monochloressigester,*
$CdJ_2 + 2\, C_2H_2Cl\text{-}O\text{-}O\text{-}C_2H_5$.

Das vollständig getrocknete Jodcadmium wurde mit einem geringen Ueberschufs von Monochloressigester am Rückflufskühler im Wasserbad erwärmt. Nach ungefähr 3¹/₂ Stunden wurde der Kolben abgenommen und der stark nach Jodessigester riechende Inhalt mit Aether extrahirt und von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirt. Der Rückstand enthielt aufser dem Cadmiumsalzgemisch noch eine schmierige, dasselbe fest umhüllende Masse, so dafs selbst nach wiederholtem Behandeln dieses Rückstands mit kochendem destillirtem Wasser die Cadmiumsalze nicht in Lösung gebracht werden konnten. Der harzartig aussehende Rückstand war weder in Alkohol, Aether, Chloroform, noch in Eisessig löslich. Der durch Aether extrahirte flüssige Antheil wurde in luftverdünntem Raum zur freiwilligen Verdunstung des ersteren stehen gelassen und lieferte eine braune, scharf riechende Flüssigkeit, die erhitzt Joddämpfe entwickelte. Das durch Wasser gelöste, wiederholt aus Wasser umkrystallisirte Cadmiumsalz enthielt viel Jod und wenig Chlor. Es hat also nur eine geringe Umsetzung stattgefunden.

XV. *Jodcadmium und Benzylchlorid,* $CdJ_2 + 2\, C_6H_5 . CH_2Cl$.

Das Cadmiumjodid wurde mit einem geringen Ueberschufs des Benzylchlorids in einem Kolben übergossen und am Rückflufskühler durch 3 Stunden mäfsig erwärmt; die früher über dem Salz stehende Flüssigkeit war nach dieser Zeit vollkommen verschwunden. Der braune Inhalt des Kolbens, der an der Luft weifse Dämpfe ausstiefs und stark nach Benzyljodid roch, wurde zur Entziehung desselben mit Aether wiederholt extrahirt, der verdunstet schmierige Massen hinterliefs. Das mit Wasser aufgenommene Cadmiumsalz enthielt viel Jod und wenig Chlor.

Es ist auffallend, dafs bei keinem der hier angeführten Versuche mit Cadmiumsalzen eine glatte Umsetzung eintrat.

XVI. *Jodcadmium und Isobutylchlorid,* $CdJ_2 + 2(CH_3)_2CH . CH_2Cl$.

Das vollständig trockene Jodcadmium wurde mit der äquivalenten Menge reinen Isobutylchlorids vom Siedepunkt + 68° in einem Kölbchen zusammengebracht und im Wasserbad am Rückflufskühler durch 3 Stunden zum Sieden erhitzt, ohne dafs ein Umsatz eingetreten wäre. Das Cadmiumsalz wurde daher mit dem Isobutylchlorid in eine Röhre eingeschlossen und im Luftbad durch 5 Stunden einer Temperatur von + 135° ausgesetzt, hierauf abkühlen gelassen. Der Röhreninhalt war rothbraun gefärbt und beim Oeffnen der Röhre entwich ein Gas von unangenehmem, leuchtgasartigem Geruch, das wahrscheinlich Isobutylen war. Der flüssige Inhalt der Röhre wurde, nachdem das Salz vollkommen abgesetzt war, in ein Kochkölbchen gebracht und im Wasserbad bei einer + 95° nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt. Hierbei erhielt ich ungefähr 3/4 des angewandten Isobutylchlorids als eine bei + 68 bis 70° siedende, schwach rosenrothe Flüssigkeit. Im Kölbchen verblieb im Rückstand eine braunrothe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, deren Siedepunkt bei + 98 bis 100° lag. Dieser Siedepunkt stimmt mit dem des tertiären Butyljodids überein, von welchem demnach eine kleine Menge gebildet zu sein scheint.

Das von der Flüssigkeit getrennte Cadmiumsalz wurde in Wasser gelöst. In der wässerigen Lösung schwammen ölige Tröpfchen von fuselartigem Geruch, die wie bei der Behandlung von Jodzink mit Isobutylchlorid aller Wahrscheinlichkeit nach aus Gährungsbutylalkohol bestehen mochten. Die Lösung hatte saure Reaction. Es wurde filtrirt, das Filtrat

verdampft und der Salzrückstand durch einige Zeit auf + 130° erhitzt, nochmals in Wasser gelöst und zur Krystallisation verdampft. Er enthielt wenig Chlor und viel Jod. Es hatte also nur ein geringer Umsatz stattgefunden.

XVII. *Thalliumchlorür und Jodäthyl*, $TlCl + C_2H_5J$.

Da bei + 100° getrocknetes Thalliumchlorür mit Jodäthyl am Rückflufskühler durch 3 bis 4 Stunden zum Sieden erhitzt, keine Wechselwirkung zeigte, wurde der Versuch im geschlossenen Rohr wiederholt. Das trockene Salz wurde mit Jodäthyl und dessen 3- bis 4facher Menge Alkohol versetzt und im Luftbad durch 6 bis 7 Stunden auf + 160° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war der Geruch nach *Aethyläther* bemerkbar, der in ganz bedeutender Menge gebildet war. Chloräthyl hatte sich, wie die Untersuchung erwies, nicht gebildet. Die Bildung des Aethyläthers durch Einwirkung dieses Salzes ist insofern merkwürdig, als ja das Thalliumchlorür wasserfrei krystallisirt. Das im Rückstand verbliebene Thalliumsalz wurde getrocknet und analysirt, ohne dafs Jod nachweisbar gewesen wäre. Es hat also nur zwischen dem Thalliumchlorür und dem Alkohol eine Reaction stattgefunden; ob diese in einer einfachen Wasserentziehung bestand oder das Ergebnifs mehrerer auf einander folgender Umsetzungen war, bleibt zunächst unentschieden.

XVIII. *Thalliumjodür und Monochloressigester*,
$TlJ + C_2H_2ClO-O-C_2H_5$.

Das trockene Thalliumjodür wurde fein gepulvert mit dem Monochloressigester und der 3- bis 4fachen Menge Alkohol im Rohr durch 6 bis 7 Stunden auf + 160° erhitzt. Der Inhalt der Röhre war schwach gelb gefärbt, mit einem nur mäfsig an den Jodessigsäureester erinnernden Geruch. Die alkoholische Lösung wurde vom Thalliumsalz ab-

filtrirt und über Schwefelsäure verdunstet. Ich erhielt so eine kleine Menge Jodessigsäureester, dessen Siedepunkt innerhalb 175 und 180° lag. Das im Rückstand verbliebene Thalliumsalz wurde zur Zerstörung etwa anhängenden Esters erhitzt und aus heifsem Wasser krystallisirt. Die qualitative Analyse ergab neben Jod etwas Chlor.

XIX. *Chlorblei und Jodäthyl*, $PbCl_2 + 2 C_2H_5J$.

Da trockenes Chlorblei mit Jodäthyl am Rückflufskühler keine Umsetzung ergab, wurde der Versuch im geschlossenen Rohr wiederholt und zwar wurde das Gemisch, dem man die 2- bis 3 fache Menge Alkohol zugesetzt hatte, auf + 150 bis 160° durch 6 Stunden erhitzt. Im erkalteten Rohr war starker Druck von Chloräthyl vorhanden, das an seinem Geruch erkannt und auch in der unter 20° übergehenden Fraction des Inhalts gefunden wurde. Zwischen + 30 und 38° erhielt ich ungefähr $^1/_4$ des angewandten Alkohols als Aethyläther. Später destillirte noch etwas Alkohol mit wenig unverändertem Jodäthyl über. Das wohl getrocknete Bleisalz enthielt neben wenig Chlor viel Jod.

Es ist dies der zweite Fall, wo durch ein krystallwasserfreies Salz Aetherbildung eintrat.

XX. *Jodblei und Benzylchlorid*, $PbJ_2 + 2 C_6H_5{-}CH_2Cl$.

Da der erste Versuch mit dem Gemisch beider Substanzen am Rückflufskühler keine Substitution erzielte, so wurde der nächste Versuch im geschlossenen Rohr angestellt.

Das über Schwefelsäure getrocknete Jodblei wurde mit dem Benzylchlorid und der 3 fachen Menge Alkohol eingeschlossen einer Temperatur von + 150 bis 160° im Luftbad ausgesetzt. Da nach 5 Stunden eine besondere Veränderung nicht wahrnehmbar war, wurde noch weitere 4 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt war gelb gefärbt und zeigte beim

Oeffnen der Röhre deutlich den Geruch des Benzyljodids. Die alkoholische Lösung wurde vom Bodensatz abfiltrirt und über Schwefelsäure stehen gelassen. Ich erhielt auf diese Art eine kleine Menge des Benzyljodids als feine, nur schwach gelb gefärbte Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt etwas über + 22° lag. Das auf dem Filter verbliebene Bleisalz wurde mit Alkohol gut nachgewaschen, bis der Geruch des Benzyljodids nicht mehr bemerkbar war, und getrocknet. Es enthielt noch viel Jod neben etwas Chlor.

XXI. *Arsentribromid und Monochloressigester*,

$AsBr_3 + 3\,C_2H_2ClO{-}O{-}C_2H_5$.

Das Arsentribromid bildete eine gelblichweifse krystallinische Masse, die etwas über + 20° unter Entwicklung des bekannten Arsengeruchs schmolz. Da dieses Präparat äufserst hygroskopisch ist, verfuhr ich folgendermafsen: Das Arsentribromid wurde in eine vorher erwärmte Röhre von leicht schmelzbarem Glas gewogen, die äquivalente Menge Monochloressigester und dessen 2- bis 3 faches Volum Alkohol zugesetzt und rasch zugeschmolzen. Diese Mischung wurde im Luftbad durch 6 bis 7 Stunden einer Temperatur von + 140 bis 145° ausgesetzt, hierauf über die Nacht abkühlen gelassen. Der Inhalt war nur schwach gelblich gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre bemerkte man den durchdringenden Geruch des Monobromessigesters. Das ursprünglich ganz gleichartige Gemisch war nach der oben beschriebenen Operation in zwei Schichten getheilt. Am Boden der schwereren Schicht fanden sich zahlreiche, sternförmig gruppirte Krystalle. Die alkoholische Lösung des Bromessigsäureesters wurde im Scheidetrichter abgetrennt und zur Verdunstung des Alkohols über Schwefelsäure stehen gelassen. Der so erhaltene Monobromessigsäureester bildete eine schwach gefärbte Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die auf die

Haut gebracht ein heftiges Jucken verursachte und kleine Bläschen zog. Die Substanz siedete unter theilweiser Zersetzung bei 157 bis 159°. Die von der oberen Schicht getrennte schwerere Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trocknifs verdampft und das rückständige Salz untersucht. Die Analyse ergab nur Chlor und kein Brom. Möglich ist allerdings, dafs eine etwa vorhanden gewesene kleine Quantität $AsBr_3$ sich nebst einem Theil des $AsCl_3$ verflüchtigt hatte, da ich es unterliefs, die Lösung vor dem Eindampfen zu neutralisiren. Die Bildung der sternförmig gruppirten Krystalle erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dafs dem zugesetzten Alkohol die Elemente des Wassers unter Bildung von Aether entzogen wurden, das Wasser aber mit dem ursprünglich entstandenen Arsenchlorid Arsenoxychlorid $As(OH)_2Cl$ und Chlorwasserstoff gab. Die Bildung des Oxychlorids ist demnach eine von der Hauptumsetzung unabhängige Nebenwirkung.

XXII. *Arsentribromid und Benzylchlorid,*

$AsBr_3 + 3\,C_6H_5{-}CH_2Cl.$

Wie im vorhergehenden Fall wurde im geschlossenen Rohr unter Zusatz der 2- bis 3 fachen Menge Alkohol im Luftbad auf + 150° durch 6 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt war schwach gelb gefärbt, entwickelte weifse erstickend riechende Dämpfe von Benzylbromid. Wie bei der Behandlung von $AsBr_3$ mit $C_2H_2ClO{-}O{-}C_2H_5$, so fanden sich auch hier nach dem Erhitzen des Röhreninhalts zwei Schichten. Die obere wurde im Scheidetrichter abgeschieden und über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Das so erhaltene Benzylbromid stellte eine dunkelgelbe Flüssigkeit dar, die an der Luft weifse Dämpfe von unangenehmem, zu Thränen reizenden Geruch ausstiefs. Bei + 185° fing das Benzylbromid an zu sieden, doch stieg dessen Siedepunkt bis + 200°.

Die untere Lösung, in der sich ebenfalls sternförmig gruppirte Krystalle vorfanden, wurde zur Trocknifs verdampft und der Rückstand analysirt. Die Analyse ergab auch hier neben Chlor die völlige Abwesenheit von Brom; die Umsetzung war demnach auch hier eine wenigstens nahezu quantitative.

XXIII. *Antimontribromid und Monochloressigsäureester,*
$SbBr_3 + 3\, C_2H_2Cl{-}O{-}O{-}C_2H_5$.

Das Antimontribromid bildete lange weifse, an der Luft rasch Feuchtigkeit anziehende Nadeln, daher die Substanzen möglichst schnell zusammengebracht wurden.

Das Antimontribromid wurde in eine erwärmte Röhre gewogen und mit der entsprechenden Menge Monochloressigester und dessen 2- bis 3 fachem Volum Alkohol übergossen und das Rohr zugeschmolzen; diese Mischung im Luftbad durch 6 bis 7 Stunden auf 140 bis 145° erhitzt und hierauf abgekühlt. Der Inhalt der Röhre war milchig trübe. Beim Oeffnen derselben trat sofort der äufserst scharfe, die Augen angreifende Geruch des Monobromessigesters hervor; aus der Flüssigkeit setzte sich nach längerem Stehen ein weifses Pulver eines basischen Antimonsalzes ab, das durch Filtration abgetrennt wurde. Der flüssige Antheil wurde zur Verdunstung des Alkohols über Schwefelsäure stehen gelassen und dessen Siedepunkt bestimmt. Derselbe lag bei + 155 bis 159°, doch wurde der Ester bei dieser Temperatur zum grofsen Theil zersetzt.

Das von dem Filtrat im Rückstand verbliebene Salz wurde getrocknet und analysirt. Brom war nicht nachweisbar, es mufste daher quantitative Umsetzung erfolgt sein. Wenn nicht trotz aller Sorgfalt das Antimonbromid etwas Feuchtigkeit aus der Luft anzog, so mufs es dem zugesetzten Alkohol die Elemente des Wassers entzogen haben, um ein basisches Antimonchlorid neben Aether zu bilden.

XXIV. *Antimontribromid und Jodäthyl,*
$SbBr_3 + 3 C_2H_5J$.

Das Antimontribromid wurde mit Jodäthyl und der 2- bis 3 fachen Menge Alkohol in ein Rohr eingeschlossen und durch 6 bis 7 Stunden im Luftbad auf + 140 bis 145° erhitzt. In der abgekühlten Röhre war starker Druck vorhanden; die Flüssigkeit setzte nach einiger Zeit ein bräunliches Pulver ab, das durch Filtration getrennt wurde. Das Filtrat wurde fractionirt. Ich erhielt sehr erhebliche Mengen eines zwischen + 30 und 40° übergehenden Gemisches von Bromäthyl und Aethyläther. Der im Rückstand verbliebene höher (bis + 78°) siedende Antheil bestand aus Aether und Alkohol und war derselbe durch etwas freigewordenes Brom braun gefärbt. Das auf dem Filter verbliebene und später auch theilweise aus der alkoholischen Bromlösung gewonnene Antimonsalz wurde auf dem Wasserbad vollkommen getrocknet. Dasselbe bildete eine braune, beim Zerreiben ein rothes Pulver liefernde Masse, die nach einer vorgenommenen qualitativen Analyse als von Brom vollständig frei erkannt wurde. Es hat demnach auch hier eine quantitative Umsetzung stattgefunden.

XXV. *Wismuthbromid und Jodäthyl,* $BiBr_3 + 3 C_2H_5J$.

Dieser Versuch wurde ebenso ausgeführt wie der vorhergehende, indem das Bromid, in einer erwärmten Schale rasch gepulvert, mit Jodäthyl und der 2- bis 3 fachen Menge Alkohol im Rohr durch 6 bis 7 Stunden auf + 150 bis 160° erhitzt wurde. Es trat ein starker Geruch nach Aethyläther hervor. Die Flüssigkeit wurde vom Bodensatz durch Filtration getrennt und der Destillation unterworfen. Ich erhielt zwischen + 33 und 40° eine farblose, klare, angenehm riechende Flüssigkeit, die aus einem Gemisch von Bromäthyl, Jodäthyl und Aether bestand. Das rückständige Wismuth-

salz wurde bei + 100° durch einige Zeit getrocknet, wobei dasselbe reichlich Bromwasserstoff entwickelte. Es enthielt Brom und Jod.

XXVI. *Wismuthtribromid und Monochloressigsäureester,*

$BiBr_3 + 3\,C_2H_2ClO{-}O{-}C_2H_5$.

Das trockene Bromid wurde auf einer erwärmten Schale gewogen, rasch gepulvert und mit der entsprechenden Menge Monochloressigester und dessen 3 fachem Volum Alkohol in einer Röhre durch 6 Stunden im Luftbad einer Temperatur von + 140° ausgesetzt. Der Röhreninhalt war nach dieser Zeit dunkelbraun gefärbt und undurchsichtig, roch ganz widerlich nach Monobromessigester und freier Essigsäure. Beim Verdunsten oder nach vorherigem Erwärmen wurde die Flüssigkeit ganz dicklich, unter Entwicklung von Monobromessigsäure- und Bromwasserstoffdämpfen. Im Rückstand verblieben zähe, häutige Massen, denen das Wismuthsalz auch durch mit Essigsäure stark angesäuertem Wasser nur theilweise entzogen werden konnte.

Nachstehende Tafel enthält die Ergebnisse meiner Versuche :

Einwirkung von	auf	Product	Umsatz	Temperatur	Bemerkungen
$CaCl_2$	C_2H_5J	—	nicht	+ 72°	5 Stunden am Rückflufskühler
$BaCl_2$	C_2H_5J	C_2H_5Cl	theilweise	+ 130 bis 140°	im Rohr mit Alkohol
$BaCl_2$	C_2H_5J	—	nicht	+ 72°	am Rückflufskühler
BaJ_2	$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2JO\\C_2H_5\end{matrix}\right>O$	nahezu vollständig	+ 100°	„
BaJ_2	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2J$	theilweise	Zimmertemperat.	—

Einwirkung von	auf	Product	Umsatz	Temperatur	Bemerkungen
BaJ_2	C_4H_9Cl	—	nicht	+ 69°	3 Stunden am Rückflufskühler
$CuCl_2$	C_2H_5J	—	nicht	+ 72°	3 Stunden am Rückflufskühler
$CuCl_2$	C_2H_5J	C_2H_5Cl	vollständig	+ 150 bis 160°	im Rohr mit Alkohol
ZnJ_2	$\begin{matrix}C_2H_4ClO\\C_2H_5\end{matrix}>O$	$\begin{matrix}C_2H_4JO\\C_2H_5\end{matrix}>O$	nahezu vollständig	+ 100°	1 Stunde am Rückflufskühler
ZnJ_2	$C_6H_5 . CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2J$	theilweise	+ 8 bis 12°	1 Stunde am Rückflufskühler
ZnJ_2	$C_6H_5 . CH_2Cl$	—	vollständig?	+ 45 bis 50°	Zersetzung unter Aufschäumen
ZnJ_2	C_4H_9Cl	—	nicht	+ 68 bis 70°	am Rückflufskühler
$CdCl_2$	C_2H_5J	C_2H_5Cl	theilweise	+ 130 bis 140°	durch 6-7 St. im Rohr m. Alkohol
$CdCl_2$	C_2H_5J	—	nicht	+ 72°	am Rückflufsk. im Wasserbad
$CdBr_2$	$\begin{matrix}C_2H_4ClO\\C_2H_5\end{matrix}>O$	$\begin{matrix}C_2H_4BrO\\C_2H_5\end{matrix}>O$	theilweise	+ 100° bei 140°	am Rückflufskühler
$CdBr_2$	$C_6H_5 . CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2Br$ und Harz	theilweise	+ 100°	2 Stunden am Rückflufskühler
$CdBr_2$	C_2H_5J	C_2H_5Br	Spuren	—	am Rückflufskühler
CdJ_2	$\begin{matrix}C_2H_4ClO\\C_2H_5\end{matrix}>O$	$\begin{matrix}C_2H_4BrO\\C_2H_5\end{matrix}>O$ und Harz	theilweise	+ 100°	3 Stunden am Rückflufskühler
CdJ_2	$C_6H_5 . CH_2Cl$	$C_6H_5 . CH_2J$ u. Polymere	theilweise	+ 100°	3 Stunden am Rückflufskühler
CdJ_2	C_4H_9Cl	—	nicht	68°	3 Stunden am Rückflufskühler
CdJ_2	C_4H_9Cl	Zersetzungsproducte	wenig	135°	5 Stunden im Rohr
TlCl	C_2H_5J	—	nicht	72°	5 Stunden am Rückflufskühler
TlCl	C_2H_5J	—	nicht	160°	5 Stunden im Rohr m. Alkohol
TlJ	$\begin{matrix}C_2H_4ClO\\C_2H_5\end{matrix}>O$	$\begin{matrix}C_2H_4JO\\C_2H_5\end{matrix}>O$	theilweise	+ 160°	6 bis 7 Stunden im Rohr

Einwirkung von	auf	Product	Umsatz	Temperatur	Bemerkungen
$PbCl_2$	C_2H_5J	—	nicht	72°	am Rückflufskühler
$PbCl_2$	C_2H_5J	C_2H_5Cl	nahezu vollständ.	+ 150 bis 160°	6 St. im Rohr mit Alkohol
PbJ_2	$C_6H_5CH_2Cl$	—	nicht	—	am Rückflufskühler
PbJ_2	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2J$	theilweise	+ 150 bis 160°	9 St. im Rohr mit Alkohol
$AsBr_3$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right>O$	vollständig	+ 140 bis 145°	6 bis 7 St. im Rohr mit Alkohol
$AsBr_3$	$C_6H_5 . CH_2Cl$	$C_6H_5 . CH_2Br$	vollständig	+ 140 bis 145°	6 bis 7 St. im Rohr mit Alkohol
$SbBr_3$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right>O$	vollständig	+ 140 bis 145°	6 bis 7 St. im Rohr mit Alkohol
$SbBr_3$	C_2H_5J	C_2H_5Br	vollständig	+ 140 bis 145°	6 bis 7 St. im Rohr mit Alkohol
$BiBr_3$	C_2H_5J	C_2H_5Br	theilweise	+ 150 bis 160°	6 St. im Rohr mit Alkohol
$BiBr_3$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right>O$	Zersetzung	—	140°	6 St. im Rohr mit Alkohol

In folgender Tabelle finden sich die Ergebnisse der von anderen Beobachtern angestellten Versuche nebst den Literaturangaben :

Einwirkung von	auf	Product	Beobachter	Quellen-Angabe
KJ	bromessigsaures Aethyl	jodessigsaures Aethyl	Perkin und Duppa	diese Annalen **112**, 125
KJ	Epichlorhydrin	Epijodhydrin	Reboul	diese Annalen Suppl. **5**, 218
KJ	monobrombuttersaures Aethyl	monojodbuttersaures Aethyl	Butlerow	Ber. d. d. ch. Ges. **5**, 479
KJ	Chlormilchsäure	Jodmilchsäure	Glinsky	Ber. d. d. ch. Ges. **6**, 28.

Einwirkung von	auf	Product	Beobachter	Quellen-Angabe
KJ	Dichlorhydrin	Dijodhydrin	Claus und Nahmacher	Ber. d. d. ch. Ges. **5**, 353
KJ	Dichloräther	keine Einwirkung	Lieben	diese Annalen **150**, 87
KJ	Mono- und Dichloraceton	Mono- und Dijodaceton	Glutz und Fischer	J. f. pr. Ch. [2] **4**, 52; diese Annal. **192**, 89
KJ	Bromvinyl	keine Einwirkung	Völker und Baumann	diese Annalen **168**, 308
KJ	β-Dibrompropionsäure	vollständige Zersetzung	v. Zotta	diese Annalen **192**, 102
KJ	Chloral	$CHCl_3 + CO_2$	Amalo	Ber. d. d. ch. Ges. **9**, 83
KJ	Dichloraceton	Dijodaceton	v. Hörmann	Ber. d. d. ch. Ges. **13**, 1706
KBr	Dichloraceton	Dibromaceton	Völker	diese Annalen **192**, 89
Al_2Br_6	CCl_4, C_2Cl_4, C_2Cl_6	CBr_4, C_2Br_4, C_2Br_6	Gustavson	Ber. d. d. ch. Ges. **13**, 157 u. 2382
Al_2J_6	CCl_4	CJ_4	Gustavson	Ber. d d. ch. Ges. **7**, 128
Al_2J_6	Chloräthyliden	Jodäthyliden	Gustavson	Ber. d. d. ch. Ges. **7**, 731
Al_2J_6	Hexachlorbenzol	keine Einwirkung	Gustavson	Ber. d. d. ch. Ges. **9**, 1607
Al_2J_6	Perchloräthylen	keine Einwirkung	Gustavson	Ber. d. d. ch. Ges. **9**, 1607
Al_2J_6	Perchloräthan	Zersetzung in $C_2Cl_4 + Cl_2$	Gustavson	Ber. d. d. ch. Ges. **9**, 1607
Al_2J_6	Trichlorhydrin	Jod und Allyljodid	Gustavson	Ber. d. d. ch. Ges. **9**, 1607
$CuBr_2$	Jodallyl	Bromallyl und Brom	Oppenheim	Ber. d. d. ch. Ges. **3**, 442
$CuBr_2$	Jodamyl	Bromamyl	Oppenheim	Ber. d. d. ch. Ges. **3**, 443
AgCl	Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid	Bromäthyltriäthylphosphoniumchlorid	Hofmann	diese Annalen Suppl. **1**, 145

Einwirkung von	auf	Product	Beobachter	Quellen-Angabe
AgCl	Aethylenhexaäthyldiphosphoniumbromid und Jodid	Aethylenhexaäthyldiphosphoniumchlorid	Hofmann	diese Annalen Suppl. **1**, 145
AgCl	Dijodaceton	Dichloraceton	Völker	diese Annalen **192**, 96
AgBr	Dijodaceton	Dibromaceton	Völker	diese Annalen **192**, 89
$HgCl_2$	Jodoform	Chlorjodoform	Borodine	diese Annalen **126**, 239
$HgCl_2$	Dibrompropylen	Chlorbrompropylen	Friedel und Silva	Ber. d. d. ch. Ges. **5**, 505
$HgCl_2$	Bromäthylen	Chloräthylen	Friedel und Silva	Ber. d. d. ch. Ges. **5**, 505
$HgCl_2$	Jodallyl	Chlorallyl	Oppenheim	diese Annalen **140**, 204
$HgCl_2$	Jodamyl	Chloramyl	Lieben	diese Annalen **150**, 87
$HgCl_2$	Jodäthyl	Chloräthyl	Lieben	diese Annalen **150**, 87
$HgBr_2$	Chlorjodäthylen	Chlorbromäthylen	Henry	Ber. d. d. ch. Ges. **5**, 598
$SbCl_5$	Bromäthyl	Chloräthyl	Lössner	Journ. f. pr. Ch. [2] **13**, 418
$SbCl_5$	Aethylenbromid	Aethylenchlorobromid	Lössner	Journ. f. pr. Ch. [2] **13**, 418

Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen *);

von *Benjamin Köhnlein*.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer habe ich vorstehende Arbeit des Herrn R. Brix fortgesetzt. In derselben wurden einige zu solchen Reactionen gut verwendbare Elemente nicht mit in Betracht gezogen, wie : Mg, P, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Sn und (Ba). Von einigen wurden entweder nur die Chlor- oder Brom- oder nur die Jodverbindungen, nicht aber beide untersucht, obwohl eine solche Gegenüberstellung wichtig scheinen mufs zur Entscheidung der Frage, ob ein Element lieber Chlor oder Jod mit dem entsprechenden Halogenderivate austausche.

Auch sind in der Brix'schen Arbeit manche der einander entsprechenden Versuche bei zu weit auseinander liegenden Temperaturen angestellt, als dafs aus dem Vergleich derselben mit Sicherheit eine Gesetzmäfsigkeit zu entnehmen wäre.

Dafs aber die Temperatur bei diesen Umsetzungen eine Rolle spielt, geht z. B. sehr deutlich aus einem Versuch hervor, bei welchem ich Zinnchlorür mit Propyljodid erst 4 Stunden auf 110°, dann ebenso lange auf circa 150° erhitzte; im ersteren Fall war im Zinnsalz auch keine Spur Jod nachweisbar, im andern hingegen hatte sich $SnCl_2$ zum gröfsten Theil in SnJ_2 umgesetzt.

Auch die Gegenwart von Alkohol, den Brix in manchen Fällen als besseres Lösungsmittel anwandte, wirkt störend,

---

*) Inauguraldissertation, Tübingen 1883, Fortsetzung der vorstehenden Arbeit.

indem er häufig Aetherbildung, Zersetzung in basische Salze, Polymerisation des organischen Radicals und dergl. erzeugt.

Auf Grund dieser Erwägungen habe ich es unternommen, die Arbeit von Brix fortzusetzen und bei möglichster Vermeidung aller störend wirkenden Einflüsse zu untersuchen, ob sich eine Gesetzmäfsigkeit in dem Verhalten der verschiedenen Elemente finden liefse.

Ueberall auch die entsprechenden Jodmetalle anzuwenden, war leider auch mir unmöglich, theils weil die Darstellung einzelner mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist, theils wegen der allzu grofsen Unbeständigkeit, welche die Manipulationen des Wägens und Einfüllens der Substanzen ohne theilweise Zersetzung unausführbar erscheinen liefs.

Bei allen Versuchen bestrebte ich mich möglichst die gleiche Temperatur einzuhalten, so dafs nur Schwankungen von höchstens 10 bis 15° vorkamen. Nur da, wo eine geringere Temperatur schon zu totaler oder wenigstens bedeutender Umsetzung hinreichte, begnügte ich mich mit dieser; sonst setzte ich das Gemenge zur Reaction einer Temperatur von 145 bis 150° aus, und zwar im Luftbad, in welchem es nicht weniger als je 4 Stunden in einem zur Capillare ausgezogenen Rohr eingeschlossen erhitzt wurde. Wo die Reaction schon bei niederer Temperatur in einem Kölbchen am Rückflufskühler eintrat, werde ich es bei Angabe der einzelnen Versuche besonders erwähnen.

Alkohol wurde nie zugesetzt. Die Substanzen wurden alle sorgfältigst getrocknet (die an der Luft zersetzbaren durch Erhitzen im Vacuum), ganz wasserfrei und fein gepulvert zur Reaction in die wohlgetrockneten, nöthigenfalls erwärmten Röhren gebracht.

Die organischen Halogenverbindungen wurden stets in geringem Ueberschufs über die äquivalente Menge zugesetzt,

um der anorganischen Verbindung die Möglichkeit zu geben, sich völlig umzusetzen.

Nachdem ich einige Versuche mit Jodäthyl, Isobutylchlorid und Monochloressigester angestellt hatte, gab ich diese Stoffe auf, weil das aus ersterem entstehende Chloräthyl zu flüchtig, die beiden anderen aber zu leicht neben dem einfachen Umsatz noch andere Zersetzungen erleiden. Aus demselben Grund vermied ich das von Brix mehrfach benutzte Benzylchlorid.

Ich beschränkte mich nun ganz auf die normalen Propylverbindungen, die aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen wurden. Das Jodid und das Bromid waren rein; das Bromid siedete bei 71°, das Jodid bei 101,5°; das Chlorid hingegen ging von 40 bis 54° über und konnte erst nach wiederholtem Fractioniren (mit dem Linnemann'schen Destillationsaufsatz), Waschen mit Wasser und Trocknen zu etwa $^2/_3$ benutzt werden, welche Quantität einen Siedepunkt von 45,7 bis 47° zeigte.

Bleijodid und Isobutylchlorid.

Da Brix Jodblei und Isobutylchlorid nur bei Gegenwart von Alkohol hatte auf einander wirken lassen, so wiederholte ich den Versuch ohne Alkoholzusatz.

5 g Jodblei liefs ich auf 2,5 g Isobutylchlorid einwirken. Nach dem Erhitzen sah der Inhalt nicht verändert aus und hatte das Isobutylchlorid noch den richtigen Siedepunkt. Qualitativ war jedoch ein wenig Chlor im Bleisalz nachweisbar, weshalb von einer Probe eine quantitative Analyse gemacht wurde.

0,4693 g Ag (Cl + J) verloren im Chlorgas erhitzt 0,1730 an Gewicht, enthielten also 0,4441 AgJ und 0,0252 AgCl; hieraus berechnen sich 1,1146 pC. Chlor und 51,1477 pC. Jod.

Bleichlorid und Jodäthyl.

Nun wurden umgekehrt 4,85 g $PbCl_2$ und 6 g C_2H_5J zusammen in einer Röhre auf 155° erhitzt. Nach 5 Stunden sah das Gemenge gelb gefärbt aus und liefs somit auf eine vorgegangene Umsetzung schliefsen. Beim Oeffnen der abgekühlten Röhre zeigte sich ein sehr starker Druck, ich fing einen Theil des gasförmigen Chloräthyls auf; es brannte mit der für dasselbe charakteristischen Flamme. Der Rest wurde bei der Destillation von dem wenigen Jodäthyl getrennt, das etwa dem angewandten Ueberschufs entsprach. In der Lösung der Bleisalze war neben dem vorwiegenden Jod auch Chlor nachzuweisen.

0,4050 g Ag (Cl + J) verloren beim Erhitzen im Chlorstrom 0,1070 g; sie enthielten also 0,2746 g AgJ und 0,1304 AgCl, in Procenten vom Gewicht des Silberniederschlags 36,6 Jod und 7,9 Chlor.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs *das Blei den alkoholischen Halogenverbindungen das Chlor kaum, das Jod dagegen fast vollständig entzieht.*

Antimonchlorür und Jodäthyl.

3 g $SbCl_3$ wurden mit 6,5 g Jodäthyl in einem Kölbchen zusammengebracht. Das Antimonchlorid löste sich sofort unter Entfärbung des Jodäthyls. Nach dreistündigem Kochen am Rückflufskühler hatte das Reactionsgemisch eine rothbraune Farbe angenommen und in einer durch Eis gekühlten Vorlage hatte sich ziemlich viel Chloräthyl verdichtet. Da beim Abkühlen nichts von Krystallen von SbJ_3 zu bemerken war, so erhitzte ich nochmals 3 Stunden, danach entwickelte sich kein Chloräthyl mehr und ich liefs abkühlen. Nach dem Erkalten war der Boden des Kölbchens mit den schön rothen Krystallen von SbJ_3 besetzt.

Die noch überstehende Flüssigkeit wurde abdestillirt und

hatte einen von 65 auf 70° steigenden Siedepunkt. Im Antimonsalz war kein Chlor mehr nachzuweisen. Somit vollständiger Umsatz in das Antimonjodid beim Siedepunkt des Jodäthyls.

Antimonbromür und Monochloressigester.

Es wurden 3 g $SbBr_3$ mit 3,5 g Monochloressigester zusammengebracht. Nach etwa 6 Stunden andauerndem Erhitzen im Rohr hatte sich eine geringe Menge eines weifsen Niederschlags gebildet, der jedenfalls aus Oxychlorid oder -bromid bestand, da das Antimontrichlorid oder -bromid sehr leicht Wasser anzieht. Dies war übrigens der einzige Fall, in dem ich die Bildung basischer Salze während der Reaction bemerken konnte, und ich glaube daher eher, dafs das Präparat schon vor seiner Verwendung etwas Oxyd enthielt.

Da beim Oeffnen scharfe, die Augen reizende Dämpfe der Röhre entstiegen, die auf theilweise Umwandlung in den Bromessigester schliefsen liefsen, eine Trennung durch Fractioniren aber nicht möglich schien, so wurde das Gemisch in Weinsäure gegeben und von dieser Lösung des Antimonsalzes eine Analyse gemacht.

0,6750 g Ag (Cl + Br) verloren im Chlorstrom 0,1366 g, enthielten also 0,5768 AgBr und 0,0982 Cl; hieraus berechnen sich 3,5977 pC. Cl.

Antimonbromür und Jodäthyl.

6,15 g $SbBr_3$ wurden mit 8 g Jodäthyl in einer Röhre wie angegeben erhitzt. Als dieselbe nach dem Abkühlen geöffnet wurde, entwich unter ziemlichem Druck ein brennbares Gas.

Die Röhre war mit schönen Krystallen von SbJ_3 besetzt, die überstehende Flüssigkeit wurde destillirt und ergab zuerst das entstandene Aethylbromid, dann destillirte das überschüs-

sige Jodid ab. Das Antimonsalz wurde gelöst und ergab keine Spur von Brom bei der Analyse; somit hatte auch hier vollständiger Austausch stattgehabt. Das Chlorür und das Bromür des Antimons setzen sich also leicht mit organischen Jodiden um.

Antimonjodür und Isobutylchlorid.

5 g Antimontrijodid wurden mit 4 g Isobutylchlorid in eine Röhre eingeschlossen, da ein vorhergegangener Versuch im Kölbchen auf dem Wasserbad kein Resultat hatte. — Nachdem das Gemenge etwa 6 Stunden im Luftbad erhitzt und darauf abgekühlt war, wurde die Capillare aufgeblasen. Unter aufserordentlich starkem Druck entströmte ein mit Halogenwasserstoff gemischtes brennbares Gas, wahrscheinlich *Butylen*. Im Antimonsalz war kein Chlor vorhanden und hatte offenbar nur eine vielleicht durch das Antimonjodür bedingte Zersetzung des Isobutylchlorids stattgefunden, was ich gerade bei diesem oft beobachtete.

Arsenchlorür und Jodäthyl.

2 g $AsCl_3$ wurden mit 5,9 Jodäthyl in einem Rohr und zwar nur auf 130° erhitzt, da beim Zusammengiefsen der beiden das Jodäthyl entfärbt wurde und ich annahm, das Arsen werde sich ähnlich wie das Antimon verhalten, also leicht sein Chlor gegen Jod eintauschen. Es hatten sich denn auch nach mehrstündigem Erhitzen im Rohr die schönsten dunkelrothen Krystalle von AsJ_3 gebildet. Das Chloräthyl, das noch nicht beim Oeffnen entwichen war, wurde destillirt, ihm folgte das überschüssige Jodid. $AsCl_3$ blieb keines zurück und konnte auch in einer aufgelösten Portion des Krystallgemenges kein Chlor nachgewiesen werden. So war denn auch hier vollständiger Austausch und zwar ohne jede weitere Zersetzung erfolgt.

Arsenbromür und Isobutylchlorid.

Auf 2 g Arsenbromid wurden 1,9 g Isobutylchlorid in eine Röhre gebracht. Nach dem Erhitzen hatte sich das Gemenge äufserlich nicht verändert; da es durch Destillation kaum zu trennen war, mufste ich mich mit der Untersuchung des im Wasser gelösten Arsensalzes begnügen; dieses enthielt kein Chlor. Um mich nun zu überzeugen, ob Arsenbromid mit einem Alkylchlorid überhaupt sich nicht umsetzte, versuchte ich die Einwirkung von Chloressigester.

Arsenbromür und Monochloressigester.

Brix hatte fast quantitative Umsetzungen zwischen Arsenbromid und Benzylchlorid oder Monochloressigester gefunden; es scheint jedoch beinahe, als ob dies durch den zugesetzten Alkohol veranlafst sei, wenn nicht etwa durch Eindampfen und Trocknen bei 100° Brom als Bromwasserstoff verloren wurde, was allerdings sehr wahrscheinlich ist. Es wurden 2,4 g $AsBr_5$ zu 5 g Chloressigester gegeben und das Gemenge im Rohr etwa 6 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen entwichen stark die Augen reizende Dämpfe, jedenfalls von Bromessigester. Da es auch hier nicht möglich war, durch Fractioniren das Gemisch zu trennen, so wurde es in Wasser gegossen und die wässerige Lösung vom Ester getrennt. Der Ester ging theilweise bei 143°, theilweise bei 159° unter Zersetzung über, bestand also aus einem Gemisch von Chlor- und Bromessigester. In der wässerigen Lösung war neben Chlor auch Brom.

0,0850 g Ag (Br + Cl) verloren im Chlorstrom 0,0137 g, enthielten also 0,05787 AgBr und 0,0272 AgCl. Hieraus berechnen sich 28,9 pC. Brom und 7,9 pC. Chlor.

Arsenbromür und Jodäthyl.

2,3 g $AsBr_3$ und 3,75 g C_2H_5J wurden im Rohr auf

150° während 5 Stunden erhitzt, ohne dafs eine Spur von Arsenjodid sichtbar geworden wäre. Das Jodäthyl destillirte mit dem richtigen Siedepunkt ab, während das Arsenbromid, zwar etwas gefärbt war und nicht mehr krystallisirte, aber keine Spur Jod enthielt.

Es war dies insofern auffallend, da ja das Chlorid sich total in das Jodid umgesetzt, und auch das Antimonbromid das gleiche Verhalten gezeigt hatte.

Nachdem dieser Versuch der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsenbromid bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur absolut keine Umsetzung ergeben hatte, hingegen der folgende mit Propyljodid eine quantitative, wiederholte ich den Versuch mit Jodäthyl, nur unter Steigerung der Temperatur und Anwendung von etwas mehr Substanz in einem ebenso grofsen Rohr.

5,1 g Arsenbromid wurden zu 8 g Jodäthyl gegeben und auf 160 bis 170° erhitzt. Beim Erkalten zeigten sich denn auch in der Röhre die schönsten Krystalle des Jodids. Das Bromäthyl destillirte mit dem richtigen Siedepunkt ab und im Salzrückstand war kein Brom mehr vorhanden. Es setzt also auch Jodäthyl sich um; nur scheint die Reaction träger zu sein und eine höhere Temperatur zu erfordern.

Arsenbromür und Isopropyljodid.

2 g $AsBr_3$ wurden mit 3,5 g Isopropyljodid 6 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr die schön rothen Krystalle des Jodids in grofser Menge angesetzt. Die abgegossene und destillirte Flüssigkeit ging bei 63 bis 65° über, hatte also einen dem Isopropylbromid entsprechenden Siedepunkt. Da in der Arsenverbindung kein Brom aufgefunden wurde, so hatte sich diesmal dieselbe quantitativ in das Jodid umgesetzt.

Es blieb nun noch übrig zu erfahren, wie sich das Jodid einem Chlorid gegenüber verhalte, zu welchem Zwecke ich zwei Versuche anstellte.

Arsenjodür und Monochloressigester.

Nach 5 stündigem Erhitzen von 2,7 g AsJ_3 mit 3,2 g Chloressigester war wohl am Geruch eine geringe Menge von gebildetem Jodessigester zu erkennen, dies war jedoch so wenig, dafs in der Waschflüssigkeit der Jodarsenkrystalle kaum eine Trübung von Chlor mit Silbernitrat entstand.

Arsenjodür und Isobutylchlorid.

3 g Arsenjodür wurden mit 2 g Isobutylchlorid erhitzt. Nach dem Erkalten konnte ich das unveränderte Chlorid abdestilliren und auch unter den Krystallen von Jodarsen fand sich kein Chlor.

Das Arsen zeigt hiernach eine bedeutende Vorliebe für das Jod, und wenn Brix das Bromür in das Chlorür umsetzte, so ist eine quantitative Umsetzung doch wohl dem Alkohol zuzuschreiben, der durch seine Anwesenheit tiefer greifende Zersetzungen bewirkte. Uebrigens hatte ich ja gerade mit dem Bromid auch theilweise Umsetzung, welches einem organischen Chlorid gegenüber schon weniger Festigkeit zu besitzen scheint.

Nunmehr wendete ich mich zum Phosphor, da mir dieser sehr geeignet zu derartigen Reactionen schien.

Phosphorchlorür und Jodäthyl.

Um eine eintretende Wirkung besser beobachten zu können, operirte ich zuerst mit einem Kölbchen auf dem Wasserbad; da jedoch so nichts und eben so wenig durch

Erhitzen mit der freien Flamme erzielt wurde, so schlofs ich 5 g Phosphortrichlorid und 2 g Jodäthyl in eine Röhre ein und erhitzte sie im Luftbad wie oben angegeben. Aber auch nun war, aufser etwas abgeschiedenem Phosphor, nichts von einer Umsetzung wahrzunehmen. Eine qualitative Prüfung des Phosphorhalogens bestätigte, dafs kein Jodphosphor gebildet war.

Nun wurden verschiedene Versuche mit PJ_3 unternommen. Da jedoch bei keinem derselben ein Austausch stattfand, will ich sie hier nur kurz anführen.

Phosphortrijodid und 1) Monochloressigester, 2) Isobutylchlorid, 3) Propylchlorid.

1) Auf dem Wasserbad während 4 Stunden erhitzt, fand keinerlei Veränderung statt, so dafs ich nun mit der freien Flamme bis 143° (dem Siedepunkt des Esters) erhitzte. Das PJ_3 schmolz ohne sichtbare Wirkung und ohne dafs sich etwa Chloräthyl entwickelt hätte. So wurde denn die Flüssigkeit abdestillirt und zeigte noch ihren unveränderten Siedepunkt : 143,5°.

3,95 g PJ_3 mit 4 g Monochloressigester in der Röhre 6 bis 7 Stunden auf 150° erhitzt, zersetzten sich total : Die Röhre sah schwarz durch ihren Inhalt aus. Unter starkem Druck entströmte ein Gas, das über Wasser aufgefangen, sich als Chloräthyl erkennen liefs. Aufserdem hatte sich noch Halogenwasserstoffsäure, Jod und Kohle abgespalten : es war totale Zersetzung eingetreten, deren Hergang aufzuklären von meinem Weg zu weit abgelenkt hätte.

Der zweite Versuch mit Isobutylchlorid geschah in der Weise, dafs die äquivalenten Mengen in einem Rohr auf etwa 140° erhitzt wurden, und zwar 5 Stunden. Hierdurch war keine Veränderung entstanden und das Isobutylchlorid destillirte mit seinem richtigen Siedepunkt ab.

3,6 g Phosphorjodid mit 3 g Butylchlorid wurden nun auf 160 bis 170° erhitzt, um sicher zu sein, dafs keine Umsetzung statthabe. Nun trat eine ähnliche Zersetzung ein, wie sie mit Essigester schon bei 150° erfolgte. Ein brennbares Gas (Butylen?), Halogenwasserstoff waren die Zersetzungsproducte, aber kein Jod und weniger Kohle.

Endlich wurden äquivalente Mengen von Propylchlorid und Phosphortrijodid auf 150° erhitzt. Auch hier trat Zersetzung ein und unter starkem Druck entwich ein Gasgemenge, welches wahrscheinlich aus Propylen und einem Halogen- oder Phosphorwasserstoff bestand. Es ist eigenthümlich, dafs gerade die Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen, die sonst so leicht zerfallen, zu Umsetzungen mit den Halogenen organischer Radicale gar keine Neigung verrathen. Er ist von allen Elementen, die untersucht waren und die ich untersuchte, das einzige, welches so zu sagen in seinen Halogenverbindungen unantastbar ist.

Zinkchlorid und Propyljodid.

Da Brix sowohl mit Monochloressigester als mit Benzylchlorid Umsetzungen des Zinkjodids in das Chlorid beobachtete, ich jedoch bei einem vorläufigen Versuch mit Chloressigester weder eine heftige Reaction (obwohl ich das Gemenge bis zum Siedepunkt des Esters erwärmte), noch auch bedeutendere Mengen von gebildetem Chlorid beobachten konnte, so stellte ich nun einige Versuche mit $ZnCl_2$ an, und zwar zuerst mit Propyljodid bei niederer Temperatur, 110 bis 120°. Fünfstündiges Erwärmen auf diese Temperatur vermochte keinerlei Veränderung herbeizuführen. Es wurden daher 2,56 g $ZnCl_2$ und 7 g normales Propyljodid in einer Röhre auf 150° erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen und Abgiefsen der Flüssigkeit destillirte über die Hälfte derselben bei 46° (Siedepunkt des Propylchlorids) ab, der Rest bei 101°.

Eine Analyse des Zinksalzes ergab:

0,9068 g Ag (Cl + J) verloren im Chlorstrom 0,2009 g, bestanden also aus 0,51575 AgJ und 0,39105 AgCl, woraus sich berechnen 30,74 pC. Jod und 10,66 pC. Chlor.

Hiernach hatte sich der gröfste Theil des Zinksalzes in das Jodid umgesetzt, und scheint das Jod doch eine gröfsere Affinität zum Zink zu haben als das Chlor.

Cadmiumchlorid und Propyljodid.

Bei seinen Versuchen mit Cadmium hatte Brix immer Polymerisationen und starke Aetherbildung aus dem angewandten Alkohol zu beobachten. Jedoch geht auch schon aus seinen Versuchen eine entschiedene Neigung des Cadmiums zum Jod hervor. Ich machte deshalb nur einen Versuch mit $CdCl_2$, um zu sehen, ob ohne den Zusatz von Alkohol auch hier die Reaction glatter verlaufe.

3 g $CdCl_2$ wurden mit 5,4 g normalem Propyljodid 5 Stunden erhitzt; nach dem Abkühlen sah der Röhreninhalt gut aus, auch zeigte sich beim Oeffnen kein besonderer Druck. Die filtrirte Flüssigkeit destillirte gröfstentheils bei 46 bis 49°, der Rest ging bis 101° über. Das gelöste Cadmiumsalz wurde eine Zeit lang gekocht und analysirt.

0,4634 g Ag (Cl + J) verloren im Chlorstrom 0,1541 g, enthielten also 0,3956 AgJ und 0,0678 AgCl. Die Zahlen entsprechen 46,14 pC. Jod und 3,62 pC. Chlor.

Zinntetrachlorid und Propyljodid.

3,04 g Zinnchlorid und 8 g Propyljodid wurden im Rohr auf 150° erhitzt, worauf sich an den Wandungen einzelne rothe Krystalle zeigten; ich erwärmte deshalb noch länger, wobei sich leider die Temperatur bis auf 180° steigerte durch einen Fehler am Regulator des Luftbads. Nachdem die Röhre abgekühlt war, hatte der Inhalt eine dunklere rothgrünliche Farbe. Beim Oeffnen entwich ein brennbares Gas (Propylen?)

in geringer Menge. Ein Theil der Propylverbindung ging von 45 bis 50°, der andere bis 101° über mit raschem Steigen des Thermometers von 50 auf 100°. Als Rückstand verblieb bei der Destillation eine ziemliche Menge röthlichbrauner Krystalle, die vorher gelöst waren.

Die beiden Fraktionen des Destillats wurden gewaschen und mit dem Waschwasser das Zinnsalz aufgelöst, das Zinn mit H_2S gefällt und aus der von Schwefelwasserstoff befreiten Lösung die Halogene mit $AgNO_3$ gefällt ;

0,8408 g Ag (Cl + J) verloren im Chlorstrom 0,2334 g, enthielten also 0,5992 AgJ und 0,2416 AgCl, welche Zahlen 38,41 pC. Jod und 7,06 pC. Chlor entsprechen.

Zinnchlorür und Propyljodid.

Da es wahrscheinlich war, dafs das Chlorür weniger heftig reagiren und nicht so leicht zersetzend wirken werde als das Chlorid, so wurde nun ein weiterer Versuch mit Zinnchlorür eingeleitet. Von dem zur vollständigen Entwässerung mehrere Stunden bei 110° getrockneten Salze wurden 3 g mit 6 g Propyljodid 4 Stunden auf etwa 140 bis 150° erhitzt. Schon beim Mischen der Substanzen wurde das immer von Spuren von Jod röthliche Propyljodid vollständig entfärbt. Nach dem Erhitzen zeigte die überstehende Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe von gelöstem SnJ_2, wie sich später zeigte. Das Zinnsalz war ebenso gefärbt mit Ausnahme einiger gröfserer Krystalle, die dunkelroth waren. Die filtrirte und destillirte Flüssigkeit zerfiel in eine gröfsere Menge des Chlorids und eine geringere des Jodids. Aus dem Rückstand schieden sich nach dem Erkalten Krystalle des gelöst gewesenen Zinnjodürs aus. Mit Wasser wurde das Zinnsalz dunkelroth, indem sich erst ein Theil desselben löste; wahrscheinlich hatte sich ein Doppelsalz gebildet, welches durch Wasser zerlegt wird.

0,3592 g Ag (Cl + J) verloren im Chlorstrom 0,1022 an Gewicht, enthielten also 0,2623 AgJ (und 0,0969 AgCl), oder in Proceuten : 39,47 pC. Jod, 6,68 pC. Chlor.

Zinnjodür und Propylchlorid.

Das Zinnjodür wurde aus dem Chlorür mit Jodkalium dargestellt. Wendet man äquivalente Mengen beider Salze an, so erhält man stets neben dem SnJ_2 das in gelben seideglänzenden Nadeln krystallisirende Doppelsalz, welches schwer ganz davon getrennt werden konnte.

Ich wendete daher zunächst nur die Hälfte der äquivalenten Menge KJ an : Auf 1 g KJ sollten 0,67 g $SnCl_2$ kommen, während ich auf 1 g KJ 1,34 g $SnCl_2$ anwandte. So erhielt ich die reinen, schön hochroth gefärbten Krystalle von SnJ_2; aus der Mutterlauge konnte dann durch abermaliges Hinzufügen von der nunmehr halb äquivalenten Menge KJ wieder reines SnJ_2 abgeschieden werden.

Von dem so dargestellten SnJ_2 wurden 4,72 g mit 2,5 g Propylchlorid übergossen und 5 Stunden wie oben angegeben erhitzt. Indefs destillirte das unveränderte Propylchlorid ab und im Zinnsalz waren nur Spuren von Chlor.

Titanchlorid und Propyljodid.

Das Titansalz wirkt hier ganz zersetzend, weshalb ich auch den Versuch nur kurz beschreiben will.

Der Röhreninhalt war nach dem Erhitzen dunkelbraunroth gefärbt, einige ganz kleine Krystalle waren zu unterscheiden; beim Oeffnen entwich ein brennbares Gas, das mit Halogenwasserstoffsäuren gemischt schien. Ein Fraktioniren war unmöglich, da Kohle, Jod und eine im Kühlrohr erstarrende Masse, mit schweren Dämpfen untermengt, die ganze Substanz begleitete. Das wenige Uebergegangene erwies sich nach mehrfachem Waschen als Propyljodid. Eine andere Halogenverbindung des Titans habe ich nicht an-

gewandt. Es ist übrigens wahrscheinlich, dafs das Titanjodid sich eher in das Chlorid umsetze, da gerade bei Chloriden, die ihr Chlor sehr fest halten, derartige Zersetzungen der organischen Substanz mit Vorliebe auftreten.

Um des Glühens im Chlorstrom überhoben zu sein, wandte ich von nun an zur Analyse eine Silberlösung von bekanntem Gehalt (1 g $AgNO_3$ zu 100 cbcm in Wasser gelöst) an, von welcher 50 cbcm mit der erforderlichen Menge der zu untersuchenden Lösung genau austitrirt und das Gemisch von Chlor- und Jodsilber gewogen wurde. Das angewandte Silber entspricht also jedesmal 0,4220 g reinem Chlorsilber. Die Differenz zwischen dem gefundenen Chlor- und Jodsilber und dem berechneten (0,42206 g) Chlorsilber ist gleich dem beim Glühen im Chlorstrom entstehenden Verluste, kann also gleich dieser zur Berechnung von Jod und Chlor, resp. Brom und Chlor benutzt werden.

Die nächsten Versuche erstrecken sich auf die Eisengruppe.

Eisenchlorür und Propyljodid.

1 g Eisenchlorür und 2,7 g Propyljodid wurden erhitzt. Nach 5 Stunden wurde abkühlen gelassen und geöffnet. Der flüssige Inhalt destillirte mit dem unveränderten Siedepunkt des Jodids ab, obwohl der Röhreninhalt schwarz aussah und somit auf entstandenes Eisenjodür schliefsen liefs; doch waren, wie die Analyse ergab, die Mengen so gering, dafs das entstandene Propylchlorid keine merkliche Aenderung im Siedepunkt des Jodids hervorbringen konnte.

0,4416 g Ag (Cl + J) entsprechen 0,42206 AgCl; daher die Differenz 0,01954, also 0,05016 AgJ und 0,39144 AgCl, entsprechend 6,13 pC. Jod und 22,199 pC. Chlor.

Eisenjodür und Propylchlorid.

Das Eisenjodür wurde auf folgende Weise dargestellt. — Fein zertheiltes Eisen (Blumendrath) wurde zur völligen

Reduction im H-Strome geglüht und in ein mehrmals sich verengendes Rohr gebracht Die äquivalente Menge Jod wurde auf einem Schiffchen davor geschoben. Das Rohr wurde dann in einem Gasofen erhitzt, und zwar erst nur da, wo das Eisen lag; dann wurde im H-Strome das Jod darüber destillirt. Das entstandene Jodeisen konnte ich nur theilweise durch die Verengung der Röhre in die nächste Abtheilung sublimiren. Es stellte so schwarze metallglänzende Blättchen dar, die mit aufserordentlicher Begierde Wasser anziehen. An den verengten Stellen wurde das Rohr abgeschmolzen und das Eisenjodür so aufbewahrt.

1,5 g FeJ_2 mit 1 g C_3H_7Cl 4 bis 5 Stunden erhitzt, veränderten sich äufserlich nicht. Das Propylchlorid destillirte unverändert ab und im Eisensalz war wenig Chlor nachzuweisen.

0,3248 g Ag (Cl + J) verloren im Chlorstrom 0,1173 g, also 0,3011 AgJ und 0,0237 AgCl, oder 50,1 pC. Jod, 1,8 pC. Cl.

Eisen scheint demnach immer das Halogen festzuhalten, an welches es einmal gebunden ist.

Manganchlorür und Propyljodid.

2.55 g Manganchlorür wurden mit 6,88 g Propyljodid etwa 4 bis 5 Stunden auf 145 bis 150° erhitzt. Der Inhalt der Röhre war darauf dunkel braunroth, aber so, dafs man das Mangansalz noch unterscheiden konnte. Beim Oeffnen zeigte sich ziemlich starker Druck und es entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas (Propylen). Die organische Substanz wurde abfiltrirt; bei der Destillation stieg das Thermometer schnell auf 101°; jedoch ging kein klares, sondern durch vorher gelöst gewesenes Mangansalz und mitgerissene Kohle getrübtes Destillat über. Zuletzt entwickelten sich Joddämpfe und es hinterblieb eine dunkle dickflüssige Masse. Im Mangansalz befand sich aufser freiem Jod auch noch Kohle; es wurde die wässerige Lösung filtrirt und so

lange mit Aether geschüttelt, bis kein freies Jod mehr vorhanden war. Dann wurde die Lösung auf MnJ_2 geprüft, ohne dafs mehr als eine äufserst schwache Reaction eintrat. Es hatte sich also kein Jodid gebildet, wohl aber war theilweise Zersetzung des Propyljodids eingetreten.

Manganjodür und Propylchlorid.

Das Manganjodür wurde durch Vermengen von frisch gefälltem Mangansulfid mit Jod und Einleiten von Schwefelwasserstoff erhalten *). Die durch Eindampfen der filtrirten wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle wurden im Vacuum bis zur Trockne erhitzt. Von diesem beinahe weifsen, pulverförmigen Manganjodür wurden zur Reaction 3 g mit 1,5 g C_3H_7Cl in einem Rohr erhitzt. Nach der Einwirkung destillirte nur wenig mehr bei 46°, der gröfste Theil ging bei 101° als Propyljodid über. Das Mangansalz gab kaum noch eine schwache Jodreaction. Die noch vorhandenen Mengen MnJ_2 waren, wie eine Analyse zeigte, unwägbar.

Nach diesen Versuchen giebt das Mangan das Jod leicht ab, hält aber sein Chlor sehr fest. Wie ich schon öfter bei solchen Verbindungen beobachtete, wirkte auch sein Chlorid zersetzend auf das organische Jodid.

Kobaltchlorür und Propyljodid.

3 g Kobaltchlorür wurden mit 8,5 g Propyljodid erhitzt, wonach sich in der Röhre eine dunkle krystallinische Masse neben der fast farblosen Propylverbindung befand. Beim Destilliren ging wenig Chlorid über und das folgende Jodid hatte seinen richtigen Siedepunkt. Da in der wässerigen Lösung des Kobaltsalzes Jod neben Chlor vorhanden war, so wurde eine quantitative Analyse vorgenommen :

---

*) Eine Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit.

0,4373 g Ag (Cl + J) vermindert um die entsprechenden 0,4220 AgCl ergaben eine Differenz von 0,0153 g, oder 0,39805 AgCl und 0,03925 AgJ; was 22,515 pC. Chlor und 4,8510 pC. Jod entspricht.

Kobaltjodür und Propylchlorid.

Es wurde hierzu das bei letztem Umsatz entstandene Kobaltjodür sammt dem beigemengten Chlorür verwandt und ein bedeutender Ueberschufs von Propylchlorid zugegeben. Durch Erhitzen wurde das dunkle Gemenge wieder blau. Das überschüssige Propylchlorid und das wenige Jodid, was sich hatte bilden können, destillirte, den richtigen Siedepunkt zeigend. Spuren von Kobaltjodür, die indefs nicht wägbar waren, fanden sich. Kobalt verhält sich demnach ähnlich wie Mangan, d. h. es bevorzugt das Chlor.

Nickelchlorür und Propyljodid.

2,6 g Nickelsalz wurden mit 7,2 g Propyljodid erhitzt. Das schwarz aussehende Gemenge wurde nach dem Abkühlen filtrirt. Das Filtrat destillirte grofsentheils bei 101°, nur ganz geringe Mengen gingen bei 46° über. Es schien sich also nur wenig Propylchlorid und somit eben so wenig Jodür des Nickels gebildet zu haben, obwohl die schwarz aussehende Masse auf grofsen Umsatz schliefsen lassen konnte. Es scheint nur eine sehr geringe Menge des Jodids nöthig zu sein, um viel Chlorid zu schwärzen, gerade wie dies auch beim Eisen (und Kobalt) der Fall war.

Die Analyse bestätigt dies :

0,6338 g Ag (Cl + J) verloren im Chlorstrom 0,0312 g, bestanden also aus 0,5537 AgCl und 0,0801 AgJ, oder 21,29 pC. Chlor und 6,83 pC. Jod.

Nickeljodür und Propylchlorid.

Das Nickeljodür wurde ganz analog dem Eisenjodür aus reducirtem Nickelpulver und Jod, die in einer Röhre im

Wasserstoffstrom erhitzt wurden, dargestellt. Es sind kleine schwarze metallisch glänzende Schüppchen.

Auf 4,1 g NiJ_2 wurden 2,8 g Propylchlorid gegeben und das Gemisch erhitzt. Aufser einigen helleren Punkten war an dem sonst schwarz aussehenden Röhreninhalt keine Veränderung wahrzunehmen. Das unveränderte Propylchlorid destillirte ab und war anscheinend keine bedeutendere Umsetzung erfolgt.

> 0,6763 g Ag (Cl + J), vermindert um die entsprechenden 0,42206 AgCl, ergaben eine Differenz von 0,25424 g, also sind darin 0,65068 AgJ (und 0,02562 AgCl) enthalten, oder 51,40 pC. Jod und 0,94 pC. Cl.

Es ist einigermafsen auffallend, dafs, während Mn und Co ihr Jodid ebensowohl in das Chlorid zu verwandeln bestrebt sind, als sie ihr einmal an sie gebundenes Chlor festhalten, ihnen gegenüber Fe und Ni zwar ebenfalls fast all ihr Chlor festhalten, ihr Jod aber nicht mit Chlor vertauschen, oder doch nur in unvergleichlich geringerem Mafse.

Die von Brix und mir angestellten Versuche schienen unter Zuziehung der schon früher gemachten Beobachtungen die einfache Beziehung zu ergeben, dafs die Elemente mit kleinen Atomgewichten das Chlor dem Brom und dieses dem Jod vorziehen, die mit grofsem Atomgewicht dagegen dem Jod den Vorzug geben. Ausnahme schien davon hauptsächlich das Baryum zu machen, bei dem es zweifelhaft war, ob es, als zu den alkalischen Erden gehörig, nicht doch das Chlor bei Einwirkung organischer Halogenverbindungen wähle. Daher wurden aufser dem Baryum auch mit Magnesium, Calcium und Strontium Versuche gemacht.

Ebenso wurde mit dem Thallium, dessen Verhalten Brix abweichend von der oben angegebenen Regel gefunden hatte, noch ein Versuch angestellt.

Da diese Einwirkungen sämmtlich ohne eine Nebenreaction und ganz glatt verliefen, will ich sie, zumal sie auch theil-

weise von **Brix** (Ba und Tl) beschrieben sind, nur ganz kurz anführen.

Thalliumchlorür und Propyljodid.

2,0 g wurden mit 1,7 g Propyljodid in eine Röhre gegeben und erhitzt, worauf das Salz eine hellgelbe Farbe angenommen hatte. Das Destillat der organischen Substanz trennte sich in eine Fraction des Propylchlorids und die des Jodids. Die quantitative Analyse des Thalliumsalzes ergab :

0,1708 g Ag (Cl + J) verloren im Chlorstrom 0,0235 g; also enthielten sie 0,0605 g AgJ und 0,1105 AgCl oder 19,09 pC. Jod und 15,999 pC. Chlor.

Nach **Brix** war das Thalliumchlorür mit Jodäthyl ganz unverändert geblieben; es scheint demnach entweder auch hier der von ihm zugesetzte Alkohol statt fördernd nur störend gewirkt zu haben, oder es ist das Propyljodid zu dieser Reaction geeigneter als das Aethyljodid.

Magnesiumchlorid und Propyljodid.

Es wurden auch hier etwa die äquivalenten Mengen Magnesiumchlorid und Propyljodid, und zwar ersteres frisch mit Salmiak geschmolzen und warm gepulvert, erhitzt, ohne dafs irgend welche Veränderung eingetreten wäre.

Ein Versuch mit MgJ_2 mufste wegen der Schwierigkeit, es rein und total wasserfrei zu erhalten, aufgegeben werden.

Calciumjodid und Propylchlorid.

Brix hatte mit $CaCl_2$ und Jodäthyl keine Umsetzung erhalten; um auch den umgekehrten Procefs zu versuchen, wurden 3 g Calciumjodid mit der entsprechenden Menge Propylchlorid erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die filtrirte organische Substanz destillirt und das Thermometer stieg von 46 auf 101°, wo die Hauptmasse als Jodid überging. Bei

einer qualitativen Prüfung des in Wasser gelösten Salzes konnte keine Spur von Jod aufgefunden werden; es war vollständige Umsetzung vor sich gegangen, und Calcium entspricht also obiger Regel, indem es das Chlor bevorzugt.

Strontiumchlorid und Propyljodid.

2,5 g Strontiumchlorid wurden mit 5,5 g Propyljodid 4 bis 5 Stunden erhitzt, ohne dafs sich irgend eine Veränderung gezeigt hätte. Das reine Propyljodid wurde abdestillirt und im Salz des Strontiums war kein Jod aufzufinden.

Strontiumjodid und Propylchlorid.

Hierzu wurden 3,7 g Strontiumjodid mit 1,8 g Propylchlorid übergossen und im Rohr etwa 5 Stunden erhitzt. Das Propylchlorid, welches schon in der Kälte die Farbe des Jodids angenommen hatte, zeigte sie nach dieser Zeit noch deutlicher. Bei der Destillation wurden zwei Fractionen abgesondert, aus Chlorid und Jodid bestehend, welche auf eine theilweise Umsetzung schliefsen liefsen. Das Salz enthielt auch noch Jod.

0,2605 g Ag (Cl + J) verloren im Chlorstrom 0,0497 g, enthielten demnach 0,1283 AgJ und 0,1322 AgCl oder 12,56 pC. Chlor und 26,99 pC. Jod.

Demnach macht das Strontium eine wenigstens theilweise Ausnahme von jener Regel, indem sich sein Chlorid gar nicht, dagegen das Jodid nur zum Theil umsetzt.

Chlorbaryum und Propyljodid.

Brix hatte gefunden, dafs Chlorbaryum sich mit Jodäthyl kaum, Jodbaryum mit Isobutylchlorid nicht, wohl aber mit Monochloressigester und mit Benzylchlorid zum Theil umsetze; da dies der vermutheten Regel zuwiderläuft, so stellte ich noch folgenden Versuch an.

2 g Chlorbaryum und 3,5 g Propyljodid wurden 5 Stunden erhitzt, ohne dafs eine sichtbare Veränderung vor sich gegangen wäre. Das Propyljodid destillirte alles wieder bei 101° ab. Auch im Baryumsalz war kein Jod nachzuweisen.

Somit ergiebt sich, dafs für die Metalle der alkalischen Erden die angegebene Regel keine Gültigkeit hat.

Es wäre interessant gewesen, die Alkalimetalle mit hohem Atomgewicht : Rubidium und Cäsium zu prüfen, wozu mir jedoch das Material fehlte.

Nachstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der zu obigen Versuchen benutzten Verbindungen in der Reihenfolge der Atomgewichte ihrer Elemente (aufser den sich wie Elemente mit kleinen Atomgewichten verhaltenden Metallen der alkalischen Erden, die ich demnach allen anderen voranstelle) mit der kurzen Angabe des Resultats.

Der Uebersichtlichkeit wegen führe ich nur das Einwirkungsproduct der anorganischen Substanz an, da von dieser die Analyse gemacht wurde.

Zusammenstellung.

Einwirkung von	auf	Product	Bemerkungen
$MgCl_2$	C_3H_7J	—	
CaJ_2	C_3H_7Cl	$CaCl_2$	
$SrCl_2$	C_3H_7J	—	
SrJ_2	C_3H_7Cl	$SrCl_2$	12,55 pC. Cl
$BaCl_2$	C_3H_7J	—	
PCl_3	C_2H_5J	—	
PJ_3	$CH_2ClCO \setminus C_2H_5O /$	—	bei 143° im Kölbchen keine Einwirkung; im Rohr totale Zersetzung : Abscheidung von J und C, C_2H_5Cl
PJ_3	C_4H_9Cl	—	im Rohr auf 140° keine Einwirkung; bei 170° Butylen, HJ? HCl?

Einwirkung von	auf	Product	Bemerkungen
PJ_3	C_3H_7Cl	—	Zersetzung, Propylen, HJ ?
$TiCl_4$	C_3H_7J	—	Zersetzung, Gas und HJ + HCl
$MnCl_2$	C_3H_7J	—	theilweise Zersetzung in Propylen und J und HJ
MnJ_2	C_3H_7Cl	$MnCl_2$	
$FeCl_3$	C_3H_7J	w. FeJ_2	22,199 pC. Chlor
FeJ_2	C_3H_7Cl	w. $FeCl_2$	50,11 pC. Jod
$CoCl_2$	C_3H_7J	w. CoJ_2	22,515 pC. Chlor
CoJ_2	C_3H_7Cl	$CoCl_2$	
$NiCl_2$	C_3H_7J	w. NiJ_2	21,29 pC. Chlor
NiJ_2	C_3H_7Cl	w. $NiCl_2$	51,40 pC. J (0,94 pC. Cl)
$CuCl_2$	C_2H_5J	Cu_2J_2	vollständige Umsetzung nach Brix
$ZnCl_2$	C_3H_7J	ZnJ_2	30,74 pC. Jod
$AsCl_3$	C_2H_5J	AsJ_3	im Kölbchen bei Siedetemperatur
$AsBr_3$	C_4H_9Cl	—	
$AsBr_3$	$CH_2ClCO \backslash C_2H_5O /$	w. $AsCl_3$	28,9411 pC. Brom, 7,9176 pC. Cl
$AsBr_3$	C_3H_7J	AsJ_3	
$AsBr_3$	C_2H_5J	AsJ_3	bei 160 bis 170°
AsJ_3	$CH_2ClCO \backslash C_2H_5O /$	—	
AsJ_3	C_4H_9Cl	—	
$CdCl_2$	C_3H_7J	CdJ_2	46,14 pC. Jod
$SnCl_4$	C_3H_7J	SnJ_4	38,41 pC. Jod (und Propylen ?)
$SnCl_2$	C_3H_7J	SnJ_2	39,47 pC. Jod
SnJ_2	C_3H_7Cl	—	Spuren von Chlor
$SbCl_3$	C_2H_5J	SbJ_3	im Kölbchen beim Siedepunkt des C_2H_5J
$SbBr_3$	$CH_2ClCO \backslash C_2H_5O /$	—	nur 3,60 pC. Chlor
$SbBr_3$	C_2H_5J	SbJ_3	Entwicklung eines brennbaren Gases
SbJ_3	C_4H_9Cl	—	Zersetzung in Butylen (?)
TlCl	C_3H_7J	TlJ	19,09 pC. Jod
$PbCl_2$	C_2H_5J	PbJ_2	36,647 pC. Jod
PbJ_2	C_4H_9Cl	w. $PbCl_2$	51,15 pC. Jod

In der Tabelle sind diejenigen Halogenverbindungen, von welchen sich weniger als die Hälfte bildete, durch ein vorgesetztes w. (wenig) bezeichnet; aus den beigefügten Bemerkungen sieht man die Procentverhältnisse.

Die Procente: 24,729 Chlor, 42,554 Brom und 54,029 Jod würden totalen Umsatz bedeuten, da die Procente auf das zur Analyse verwandte Chlor-, Brom- und Jodsilber berechnet sind.

Fassen wir die Ergebnisse aller bisherigen Versuche zusammen, so ergiebt sich folgendes:

Chlor wird vor Brom und Jod, Brom vor Jod bevorzugt von:

K, Mg. Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Co;

doch können Sr, Ba und Co unter Umständen auch eine geringe Umsetzung im entgegengesetzten Sinn geben.

Schwankend verhalten sich:

Zn, Cd, Tl, Bi, Fe, Ni,

von welchen die Salze der vier ersten leicht weitgehende Zersetzungen der organischen Substanz erzeugen, während die beiden letzten, Fe, Ni, träge im Umsatz erscheinen.

Das Jod bevorzugen vor Brom und Chlor, Brom vor Chlor die folgenden:

Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb.

Gar kein Umsatz war zu erzielen mit den Verbindungen von:

P und Ti.

Obschon die angestellten Versuche schon ziemlich zahlreich sind, lassen sie doch das diesem verschiedenen Verhalten zu Grunde liegende Gesetz noch nicht völlig erkennen. Doch lassen sich schon einige Regeln angeben.

Die schwer reducirbaren leichten Metalle bevorzugen durchweg das Chlor, so die Metalle der *Alkalien,* der *alkalischen Erden* und das *Aluminium.*

Die leicht reducirbaren Schwermetalle ziehen meistens das Jod vor. Auch von den oben als schwankend ange-

gebenen scheinen Zn, Cd und Tl leichter ihr Chlor gegen das Jod einer organischen Substanz als umgekehrt Jod gegen das Chlor derselben auszutauschen.

Die Versuche mit Wismuth wurden ausschliefslich bei Gegenwart von Alkohol angestellt und lieferten verwickelte Zersetzungen, so dafs über dieses Element eine sichere Angabe nicht zu machen ist.

Von Schwermetallen ziehen nur zwei, Mn und Co, entschieden das Chlor vor, Fe und Ni geben Umsetzungen im einen wie im anderen Sinn, jedoch nur schwierig und träge. Diese vier Metalle haben alle ziemlich kleine Atomgewichte. Sie stehen aufserdem in ihrer Reducirbarkeit in der Mitte zwischen den leicht reducirbaren schweren und den schwer reducirbaren leichten Metallen. Ob eine dieser Eigenschaften mit ihrem Verhalten in den beschriebenen Versuchen in naher Beziehung steht, ist zur Zeit nicht zu entscheiden.

Bemerkenswerth ist, dafs manche anorganische Chloride u. s. w. leicht weitergehende Zersetzungen der organischen Halogenverbindungen bewirken. Am auffallendsten ist dies beim Aluminium, dessen Chlorid aus den Alkoholjodiden Jodwasserstoff abspaltet, der alsdann den Rest des Jodids zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff reducirt. Die hierauf beruhende vorzügliche Methode zur Darstellung der Paraffine habe ich bereits an einem anderen Orte beschrieben *).

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 560.

Ueber anorganische Chloride als Chlorüberträger;

von *Alfred G. Page* *).

Bei dem Versuche, Molybdänpentachlorid aus Benzol umzukrystallisiren, wurde vor Jahren im Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe i. B. die chlorirende Wirkung des Molybdänchlorids wahrgenommen und die auf dieser Wirkung beruhende Anwendung dieses Körpers als Chlorüberträger von B. Aronheim **), damals Assistent an jenem Laboratorium, näher untersucht. Er fand, dafs bei Gegenwart dieses Chlorides das Benzol und seine Abkömmlinge aufserordentlich leicht Substitution erlitten, während einige vorläufige Versuche zeigten, dafs der Fettreihe angehörige Verbindungen nicht angegriffen wurden.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Lothar Meyer habe ich die Fortsetzung dieser unvollendet gebliebenen Versuche nach einem erweiterten Plane unternommen, indem ich aufser dem Chloride des Molybdäns auch diejenigen zahlreicher anderer Elemente auf ihre Fähigkeit, als Chlorüberträger zu wirken, untersuchte.

Um die Möglichkeit des Vergleiches zu haben leitete ich bei jedem Versuche Chlorgas einen Tag lang in zwei mit gleichen Mengen der zu chlorirenden Substanz beschickte Kolben, deren einer aufserdem einen Zusatz des zu prüfenden Chlorüberträgers erhielt. Die von jedem der beiden Kolben aufgenommene Quantität Chlor suchte ich anfangs aus der Gewichtszunahme angenähert zu bestimmen. Dies erwies sich jedoch als trügerisch, da trotz vorgelegter Kühler zu bedeu-

---

*) The action of Chlorine upon Organic Bodies in Presence of Inorganic Chlorides. Inauguraldissertation. Tübingen 1884.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8, 1400 u. 1401; **9**, 1788.

tende Mengen der Substanz mit dem Chlorwasserstoff und dem überschüssigen Chlor entwichen.

Chlorirung von Fettkörpern bei Gegenwart von Molybdänpentachlorid.

Das hierzu verwendete Molybdänpentachlorid wurde nach den Angaben von Liechti und Kempe*) dargestellt.

I. *Acetylchlorid.*

a) Ohne Zusatz von $MoCl_5$:

Angewandt CH_3COCl	22,97 g.
Gewichtsverlust	5,48 g.

b) Bei Anwesenheit von $MoCl_5$.

Das Molybdänchlorid wurde mit der Röhre, in der es aufbewahrt gewesen, nach vorherigem Oeffnen der beiden Enden in den Kolben gebracht; es löste sich sofort in der Flüssigkeit auf.

Angewandt CH_3COCl	23,15 g.
Röhre mit $MoCl_5$	24,07 g.
Gewichtsverlust	7,90 g.

Der Inhalt beider Kolben ging beim Fractioniren unter 51° über, es hatte also in keinem Falle eine Chloraufnahme stattgefunden.

II. *Butyrylchlorid.*

a) Ohne Zusatz von $MoCl_5$.

Angewandt $C_3H_7 . COCl$ 46,05 g.

b) Unter Zusatz von $MoCl_5$.

Das Molybdänchlorid wurde aus der geöffneten Röhre rasch in den Kolben gegeben und die Röhre zurückgewogen.

---

*) Diese Annalen **169**, 344.

Angewandt $C_3H_7 . COCl$ 45,95 g.

„ $MoCl_5$ 0,4 g.

In beiden Fällen trat Chlorirung der Substanz ein; die Hauptmasse bestand aus $C_3H_6Cl . COCl$ (Siedepunkt 129 bis 132°), während nur eine geringe Menge einer bei 160 bis 165° siedenden Flüssigkeit erhalten wurde. Die Chlorbestimmung in letzterer ergab:

1. 0,3852 g Substanz lieferten 0,8405 AgCl = 0,20796 Cl oder 53,98 pC.
2. 0,3175 g Substanz gaben 0,711 AgCl = 0,17582 Cl oder 53,37 pC.

Hiernach ist die Substanz ein Gemisch von Körpern, welche zwei bez. drei Atome Chlor enthalten, vielleicht von $C_3H_6Cl . COCl$ und $C_3H_5Cl_2 . COCl$.

Merkwürdigerweise war die Ausbeute an höher chlorirtem Producte größer bei der nicht mit $MoCl_5$ versetzten Probe. Es scheint demnach das Molybdänpentachlorid in den Fällen, wo es nicht als Chlorüberträger fördernd wirkt, eher hindernd in den Gang der Chlorirung einzugreifen.

III. *Aethylenchlorid.*

Es wurden zweimal je 50 g $CH_2Cl . CH_2Cl$ abgewogen und der einen Portion 1,48 g $MoCl_5$ zugesetzt.

Die Resultate waren in beiden Fällen gleich, nämlich ein Gemisch von *Monochloräthylenchlorid* ($CH_2Cl . CHCl_2$, Siedepunkt 115°) und wenig *Dichloräthylidenchlorid* ($CH_2Cl . CCl_3$, Siedepunkt 127°), wie dies auch schon von Staedel*) beobachtet wurde. Auch hier war die Ausbeute an dem chlorreicheren Producte größer in dem nicht mit $MoCl_5$ beschickten Kolben.

Es wird hierdurch Aronheim's Vermuthung unterstützt, wonach Molybdänpentachlorid im Allgemeinen auf Fett-

*) Diese Annalen **195**, 189.

körper nicht in der Weise als Chlorüberträger einwirkt, wie dies bei den Benzolderivaten der Fall ist.

Es ist bekannt, dafs bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol je nach der Temperatur verschiedene Producte erhalten werden: in der Siedehitze Benzylchlorid, $C_6H_5 . CH_2Cl$, bei starker Abkühlung dagegen Monochlortoluol, $C_6H_4Cl . CH_3$. Diese Bildung von Monochlortoluol ist durch die Annahme erklärt worden, dafs ein zunächst gebildetes Additionsproduct sich in Monochlortoluol und Salzsäure umsetzt nach den Gleichungen:

$$1)\ C_6H_5 . CH_3 + Cl_2 = C_6H_5 . Cl_2 . CH_3$$

$$2)\ C_6H_5 . Cl_2 . CH_3 = C_6H_4ClCH_3 + HCl.$$

Bei Gegenwart eines Chlorüberträgers erhält man aber selbst in der Siedehitze Monochlortoluol, worauf unten noch zurückgekommen werden soll.

Die Metallchloride als Chlorüberträger.

Die wenigen als Chlorüberträger bekannten Metallchloride zeigen in ihrer Handhabung solche Nachtheile, dafs es von Interesse erschien, eine Reihe anderer Chloride auf ihre Wirksamkeit in dieser Richtung zu untersuchen. Von den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden konnte bei der grofsen Indifferenz dieser Körper Umgang genommen werden, aus den anderen Familien wurden, abgesehen von den schon bekannten $MoCl_5$ und $SbCl_5$, untersucht: $CuCl_2$, Al_2Cl_6, $TlCl$, $TlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $PbCl_2$, PCl_5, $AsCl_3$, $BiCl_3$, Cr_2Cl_6, $MoCl_3$, WCl_6, S_2Cl_2, $MnCl_2$, Fe_2Cl_6, $CoCl_2$, $NiCl_2$. Von diesen erwiesen sich nur $MoCl_3$, Fe_2Cl_6, Al_2Cl_6, $TlCl$ und $TlCl_3$ als wirksame Chlorüberträger.

I. *Versuche mit Molybdäntrichlorid.*

Das Molybdäntrichlorid wurde durch mäfsiges Erhitzen des Pentachlorids im Wasserstoffstrome dargestellt.

50 g Benzol wurden mit $MoCl_3$ versetzt und Chlor eingeleitet. In der Kälte erfolgte keine sichtbare Einwirkung, das Molybdäntrichlorid blieb unverändert in der Flüssigkeit liegen. Sobald aber die Temperatur auf 70 bis 80° erhöht wurde, erfolgte die an der rothbraunen Färbung kenntliche Bildung von Molybdänpentachlorid und die Chlorirung des Benzols.

Demnach wirkt $MoCl_3$ an und für sich nicht chlorirend, wohl aber das bei 70 bis 80° aus ihm gebildete $MoCl_5$. Es ist zweifellos weit bequemer, das luftbeständige Molybdäntrichlorid als Chlorüberträger zu verwenden, als das nur in zugeschmolzenen Glasröhren unverändert aufzubewahrende Pentachlorid.

II. *Versuche mit Eisenchlorid.*

1) In 50 g Benzol, das mit etwa 5 g wasserfreien Eisenchlorids versetzt worden war, wurde bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Dabei mufste schliefslich auf mehr als 100° erhitzt werden, um die Masse flüssig zu erhalten. Nach dem Erkalten wurde die nunmehr feste Masse erst mit Salzsäure, sodann mit Alkohol und Aether gewaschen und schliefslich aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 225 bis 226° und bestanden somit aus *Perchlorbenzol*, C_6Cl_6.

Die Chlorirung ging glatt, gleichmäfsig und rasch vor sich, so dafs Eisenchlorid als Chlorüberträger sehr empfehlenswerth erscheint.

2) In einer ferneren Versuchsreihe wurde statt des Benzols Nitrobenzol angewendet, das von Chlor allein nicht angegriffen wird. Das Chlorgas wurde in langsamem Strome in das mit Eisenchlorid versetzte Nitrobenzol eingeleitet und der Verlauf der Reaction durch Chlorbestimmungen controlirt.

Angewandt : Nitrobenzol 30,0 g
Eisenchlorid 2,08 g
Gewichtszunahme 19,62 g.

Die Chlorbestimmungen ergaben :

1. 0,3054 g Substanz lieferten 0,4904 AgCl, entspr. 0,12117 g oder 39,67 pC. Cl.
2. 0,2959 g Substanz lieferten 0,4692 AgCl, entspr. 0,11597 g oder 39,19 pC. Cl.

III. *Versuch mit Aluminiumchlorid.*

Ausführung wie in II, 2.

Angewandt : Nitrobenzol 30,0 g
Aluminiumchlorid 10,43 g
Gewichtszunahme 4,97 g.

Die Chlorbestimmungen ergaben :

1. 0,4184 g Substanz lieferten 0,2404 AgCl, entspr. 0,05935 g oder 14,18 pC. Cl.
2. 0,5202 g Substanz lieferten 0,2964 AgCl, entspr. 0,07319 g oder 14,07 pC. Cl.

IV. *Versuch mit Thalliumchlorür.*

Angewandt : Nitrobenzol 30,0 g
Thalliumchlorür 1,87 g
Gewichtszunahme 14,79 g.

Das Thalliumchlorür ist in Nitrobenzol nicht löslich und wirkte für sich nicht auf dieses ein; sobald jedoch Chlor eingeleitet wurde, fand unter Gelbfärbung die Bildung von Thalliumchlorid, $TlCl_3$, statt, das die Chlorirung vermittelte.

Ergebnisse der Chlorbestimmungen :

1. 0,3215 g Substanz gaben 0,4352 AgCl, entspr. 0,10757 g oder 33,45 pC. Cl.
2. 0,3739 g Substanz gaben 0,502 AgCl, entspr. 0,12413 g oder 33,19 pC. Cl.

Einfluſs der Menge des Chlorüberträgers.

Diese Versuche wurden mit Nitrobenzol und Eisenchlorid in der schon mehrfach erwähnten Weise ausgeführt.

a) Angewandt : Nitrobenzol 30,0 g
Eisenchlorid 0,228 g
Gewichtszunahme 5,522 g.

Ergebnisse der Chlorbestimmungen :

1. 0,2955 g Substanz lieferten 0,161 AgCl, entspr. 0,03981 g oder 13,47 pC. Cl.
2. 0,2665 g Substanz lieferten 0,1446 AgCl, entspr. 0,03574 g oder 13,45 pC. Cl.

b) Angewandt : Nitrobenzol 30,0 g
Eisenchlorid 0,71 g
Gewichtszunahme 13,35 g.

Ergebnisse der Chlorbestimmungen :

1. 0,2348 g Substanz gaben 0,2824 AgCl, entspr. 0,06985 g oder 29,75 pC. Cl.
2. 0,2375 g Substanz gaben 0,2884 AgCl, entspr. 0,07131 g oder 30,02 pC. Cl.

c) Angewandt : Nitrobenzol 30,0 g
Eisenchlorid 2,08 g
Gewichtszunahme 19,62 g.

Ergebnisse der Chlorbestimmungen :

1. 0,3054 g Substanz gaben 0,4904 AgCl, entspr. 0,12117 g oder 39,67 pC. Cl.
2. 0,2959 g Substanz gaben 0,4692 AgCl, entspr. 0,11597 g oder 39,19 pC. Cl.

d) Angewandt : Nitrobenzol 30,0 g
Eisenchlorid 7,06 g
Gewichtszunahme 26,77 g.

Ergebnisse der Chlorbestimmungen :

1. 0,2542 g Substanz lieferten 0,4882 AgCl, entspr. 0,12072 g oder 47,49 pC. Cl.
2. 0,2110 g Substanz lieferten 0,4066 AgCl, entspr. 0,10055 g oder 47,65 pC. Cl.

Das Verhältnifs der angewandten Mengen an Chlorüberträger und zu chlorirender Substanz und sein Einflufs auf das Ergebnifs der Chlorirung wird aus nachfolgender Zusammenstellung deutlicher.

Versuch	Fe_2Cl_6 auf 30 g Nitrobenzol	Fe_2Cl_6 auf 100 Th. Nitrobenzol	Substituirtes Chlor in Procenten der Reactionsmasse: Anal. 1	Anal. 2	Mittel
a	0,228 g	0,76	13,45	13,47	13,46
b	0,721	2,40	29,75	30,02	29,88
c	2,080	6,93	39,67	39,19	39,43
d	7,065	25,53	47,49	47,65	47,57

Hieraus ist ersichtlich, dafs mit der Menge des Chlorüberträgers auch die Chlorirung zunimmt, doch nicht im directen Verhältnifs, denn 25 pC. führen noch nicht die vierfache Menge Chlor ein wie 0,76 pC. und nur wenig über das anderthalbfache wie 2,4 pC.

Dabei darf aber nicht übersehen werden, dafs zu Anfang die Chlorirung am leichtesten stattfindet.

Die Art der Einwirkung des Chlorüberträgers scheint eine befriedigende Erklärung noch nicht gefunden zu haben. Es sind namentlich zwei Anschauungen, welche Beachtung verdienen.

Nach der ersten chlorirt der Chlorüberträger zunächst sich selbst, giebt aber das aufgenommene Chlor wieder an die zu chlorirende Substanz ab, worauf sich das Spiel der Chloraufnahme und -abgabe wiederholt. Diesen Vorgang veranschaulichen die nachstehenden Gleichungen :

1. $MoCl_3 + Cl_2 = MoCl_5$;
2. $C_6H_6 + MoCl_5 = C_6H_5Cl + HCl + MoCl_3$;
3. $MoCl_3 + Cl_2 = MoCl_5$ u. s. f.

Um den Procefs der Chlorirung durch diese Hypothese zu erklären, mufs man annehmen, dafs weniger Energie erforderlich ist zur Ueberwindung der Anziehung, durch welche das activ auftretende Chlor an der Molekel des Chlorüberträgers festgehalten wird, als zur Lösung des Bandes, welches die zwei Atome in der Molekel des Chlorgases vereinigt. Der Chlorüberträger führt hierbei das Chlor in einen dem atomistischen ähnlichen Zustand über, in welchem die Reactionsfähigkeit des Halogens wesentlich gesteigert erscheint. Gegen diese Annahme sprechen aber die folgenden Thatsachen :

a) *der Unterschied in der Einwirkung von Chlor auf Toluol, je nach der Gegenwart oder Abwesenheit eines Chlorüberträgers.* Wenn Chlor in siedendes Toluol geleitet wird, so findet in der Methylgruppe Substitution statt. Dies zeigt, was ja auch durch andere Reactionen seine Bestätigung erhält, dafs die Substitution in der Methylgruppe sich leichter vollzieht als im Benzolkerne. Danach liefse sich erwarten, dafs wenn Chlor, sei es im molekularen oder im atomistischen Zustand, auf Toluol einwirkt, der Wasserstoff der Methylgruppe zunächst substituirt werde, der Wassserstoff der Phenylgruppe aber, weil weniger reactionsfähig, entweder gar nicht oder erst nach vollendeter Substitution in der Methylgruppe, dem Umtausch unterliege. Nun findet aber in Gegenwart eines Chlorüberträgers eine Umkehrung im Verhalten des Toluols gegen Chlor in der Weise statt, dafs die Substitution in der Phenylgruppe beginnt und in der Methylgruppe beendet wird, eine Veränderung, die durch Annahme einer atomistisches Chlor liefernden Wirkungsweise des Chlorüberträgers nicht erklärt werden kann.

b) Ferner müfste, wenn die Einwirkung in einer einfachen Chlorabgabe seitens des Chlorüberträgers bestünde, dieser reducirt werden, wenn er bei Abwesenheit von freiem

Chlor auf die zu chlorirende Substanz einwirkt. Um dies experimentell zu prüfen, wurden 10 cbcm Benzol mit 1,82 g Fe_2Cl_6 in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen derselben war kein Druck zu bemerken, während nur sehr wenig Chlorwasserstoff entwich. Ein Theil des Benzols war verkohlt und bildete mit dem Eisenchlorid eine schwarze pechartige Masse. Weder in der Flüssigkeit noch in dem schwarzen Rückstand konnte Eisenoxydulsalz nachgewiesen werden. Somit kann die Wirkung des Eisenchlorids als Chlorüberträger nicht in einer abwechselnden Reduction desselben zu Chlorür und Rückbildung von Chlorid bestehen. Noch war festzustellen, ob nicht gelöstes Eisenchlorid, ähnlich dem Chlorblei, die Fähigkeit besitzt, Chlor aufzunehmen. Als aber 60 g Fe_2Cl_6 in 50 cbcm Wasser gelöst und mit Chlor bis zur Sättigung behandelt wurden, konnte eine erhebliche Gewichtszunahme weder bei gewöhnlicher, noch auch bei Anwendung erhöhter Temperatur festgestellt werden. Wahrscheinlicher ist mir eine zweite Annahme, nämlich dafs *zwischen dem Chlorüberträger und der zu chlorirenden Substanz eine Molekularaddition stattfindet* und dafs diese Verbindung in zweiter Linie durch Chlor zersetzt wird unter Bildung von HCl und einem gechlorten Product. Diese Reaction kann veranschaulicht werden durch die Gleichungen:

1) $C_6H_5CH_3 + Fe_2Cl_6 = C_6H_5(Fe_2Cl_6)CH_3$;

2) $C_6H_5(Fe_2Cl_6)CH_3 + Cl_2 = C_6H_4Cl\,.\,CH_3 + HCl + Fe_2Cl_6$.

Hierin liegt eine Erklärung der Thatsache, dafs bei Chlorirung eines Benzolderivats in Gegenwart eines Chlorüberträgers die Substitution zunächst in der Phenylgruppe vor sich geht, und dafs überhaupt die Chlorirung eines Benzolderivats leichter geschieht als die eines Fettkörpers, da die Anlagerung des Eisenchlorids mit Vorzug an dem Benzolkern stattfindet.

Diesem Vorgang der Chlorirung analog ist vielleicht das Verhalten von Eisenchlorid gegen Wasser.

Das Eisenchlorid krystallisirt bekanntlich mit Wasser und beim Erhitzen dieser Verbindung an der Luft findet eine Umsetzung innerhalb der Molekel statt, infolge deren nicht Wasser, sondern Salzsäure entweicht und Eisenoxyd zurückbleibt. Wenn aber dieselbe wasserhaltige Verbindung in Salzsäuregas erhitzt wird, so nimmt das, wie man annehmen kann, zunächst gebildete $Fe_2(OH)_6$ wieder Cl auf und es geht zuerst Wasser und schliefslich wasserfreies Eisenchlorid über*). Aehnlich wie gegen Wasser verhält sich das Eisenchlorid gegen Alkohol.

Ein vielleicht noch treffenderes Beispiel ist das von Gustavson**) studirte Verhalten von Aluminiumchlorid gegen Benzol. Dasselbe bildet mit dem genannten Kohlenwasserstoff eine Verbindung $Al_2Cl_6 . 6\,C_6H_6$, Bromaluminium liefert die entsprechende Bromverbindung; auf beide Körper wirkt Brom heftig ein unter Bildung von C_6Br_6. Aehnlich verhält sich das Aluminiumchlorid gegen Toluol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe, so dafs wohl angenommen werden darf, dafs auch Eisenchlorid entsprechende Verbindungen zu bilden vermag.

Einige weitere Versuche mit Eisenchlorid als Chlorüberträger.

1) Darstellung von *Dichlornitrobenzol.* — 75 g Nitrobenzol wurden mit 11,51 g Fe_2Cl_6 versetzt und ein rascher Chlorstrom in die Mischung geleitet. Nachdem der Kolben 35 g an Gewicht zugenommen hatte, wurde die Operation

---

*) Deville und Troost, Compt. rend. **52**, 920.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11, 2151.

unterbrochen. Da das Product aus Alkohol sich nicht krystallisirt, sondern flüssig abschied, wurde der Kolbeninhalt fractionirt, wobei der gröfsere Theil fest erhalten wurde. Derselbe lieferte bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff grofse Krystalle vom Schmelzpunkt 54°. Die Chlorbestimmungen hatten folgendes Ergebnifs :

1) 0,324 g Substanz gaben 0,4754 AgCl, entsprechend 0,11756 Cl.

2) 0,3642 g Substanz gaben 0,5387 AgCl, entsprechend 0,1332 Cl.

	Berechnet für $C_6H_3Cl_2NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	36,97	36,29	36,57.

Die Substanz ist daher *Dichlornitrobenzol* (Cl : Cl : NO_2 = 1 : 4 : 3) und zwar das von Beilstein und Kurbatow*) durch Chloriren von Nitrobenzol bei Gegenwart von $SbCl_5$ in kleinen Mengen erhaltene.

2) *Möglichst weitgehende Chlorirung von Nitrobenzol mit Eisenchlorid bei 100°.*

Angewandt :	Nitrobenzol	75,00 g,
	Eisenchlorid	9,56 g,
	Gewichtszunahme	82,57 g.

Zuletzt nahm der Kolben während eines Tages nur 0,5 g an Gewicht zu, weshalb die Reaction als beendet angesehen wurde. Die Substanz enthielt etwa 52,5 pC. Chlor und bestand daher in der Hauptsache aus *Tetrachlornitrobenzol,* welches 54 pC. Chlor enthält. Die feste Masse schmolz im siedenden Wasser und liefs sich auf diese Weise leicht auswaschen. Zweimaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff lieferte Krystalle, welche bei 99° schmolzen und sich damit als Tetrachlornitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 5) erwiesen.

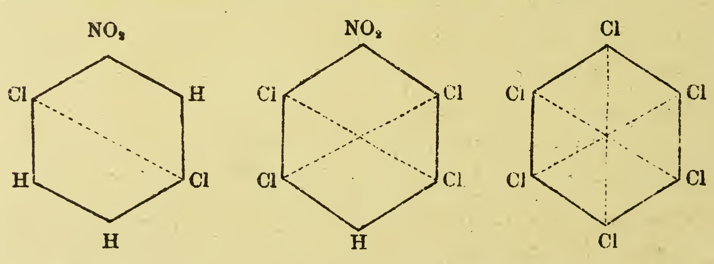
---

*) Diese Annalen 183, 103.

3) *Chlorirung von Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenchlorid und bei einer Temperatur von mehr als 100°.* — In 75 g Nitrobenzol, denen 15,48 g Fe_2Cl_6 zugesetzt waren, wurde Chlor in raschem Strom eingeleitet; der Kolben wurde zunächst im Wasserbad erwärmt, sodann aber auf einem Babo'schen Heiztrichter stärker erhitzt, wobei die in den oberen Theil des Kolbens sublimirenden farblosen Krystalle wiederholt heruntergeschmolzen wurden. Die nach beendigter Chloraufnahme feste Masse lieferte, mit Salzsäure ausgekocht und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, *Perchlorbenzol,* C_6Cl_6 (Schmelzpunkt 226°).

Es gelingt somit, Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenchlorid völlig zu chloriren *), doch geht die Einwirkung bei 100° nur bis zu $C_6HCl_4 . NO_2$.

Bemerkenswerth ist, dafs hierbei die Chloratome stets paarweise und unter sich in p-Stellung eintreten. Das letzte zur Nitrogruppe in p-Stellung stehende Wasserstoffatom und diese selbst wird erst bei höherer Temperatur durch Chlor verdrängt, so dafs nacheinander die drei durch nachstehende Schablonen veranschaulichten Verbindungen entstehen :



*) Da fast die ganze Masse des Nitrobenzols in Perchlorbenzol verwandelt wurde, so ist die Annahme ausgeschlossen, dafs dasselbe aus beigemischtem Benzol entstanden sei (vgl. Laubenheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1621; Beilstein und Kurbatow, diese Annalen **182**, 104).

4) *Die Chlorirung von Essigsäure bei Gegenwart von Eisenchlorid* geht nicht besser vor sich als ohne diesen Zusatz.

5) *Chlorirung von Alkohol bei Gegenwart von Eisenchlorid.* — Chlor wirkt bekanntlich schon für sich lebhaft auf Alkohol ein und liefert aufser substituirten Aethanen Chloralalkoholat als Hauptproduct. Bei Gegenwart von Eisenchlorid aber verläuft die Reaction etwas verschieden, indem nicht Chloralalkoholat, sondern ein Gemisch von *Chloral* und Chloralhydrat erhalten wird. Ob das Eisenchlorid in diesem Fall blofs als Oxydationsmittel oder als Chlorüberträger oder vielleicht in beiden Richtungen wirkt, war nicht festzustellen, Thatsache aber ist, dafs bei Gegenwart von Fe_2Cl_6 der Alkohol viel schneller und vollständiger chlorirt wird.

Es wurden in dieser Richtung einige Versuche angestellt.

a) 150 g Alkohol wurden mit 14,48 g Fe_2Cl_6 versetzt und Chlor eingeleitet, wobei der Kolben zuerst kühl gehalten, später aber bis 100° erwärmt wurde. Zunächst entwichen grofse Quantitäten von Chloräthyl, dann kohlensäurehaltige Gase und in der vorgelegten Natronlauge schieden sich einige Tropfen einer Flüssigkeit aus, die nach ihrem Siedepunkt 74,5° *Trichloräthan*, $CH_3.CCl_3$, war. Der Alkohol absorbirte das Chlor sehr rasch und nahm, so lange er kühl gehalten war, schnell an Gewicht zu, während sich eine Schicht von wässeriger Salzsäure abschied. Beim Erhitzen verminderte sich das Gewicht wieder, indem Ströme von Salzsäure entwichen. Das Gewicht des Alkohols erhöhte sich im Ganzen um 83,13 g.

Nach beendigter Reaction wurde von dem Eisenchlorid abdestillirt; der Rückstand roch nach Essigsäureäthylester. Der gröfste Theil des Destillats ging bei 94 bis 97° über, zeigte den Geruch des Chlorals, verband sich unter Erwärmung mit Wasser und lieferte mit Natronhydrat Chloroform.

Eine titrimetrische Bestimmung des Chlorals ergab folgendes:

4,719 g Substanz wurden mit 41 cbcm Normal-Natronlauge versetzt und mit Normal-Salzsäure zurücktitrirt. Es waren hierzu erforderlich 9,3 cbcm, also waren 31,7 cbcm Natronlauge verbraucht, entsprechend 4,659 g oder 98,73 pC. Chloral.

Die Substanz war demnach ein Gemisch von Chloral mit sehr wenig Chloralhydrat.

49,59 g Substanz wurden ferner mit der auf Chloral berechneten Menge Wasser (5,38 g) versetzt. Unter starker Erwärmung bildete sich festes Chloralhydrat.

Ein mit Chloralalkoholat, statt Alkohol, angestellter Versuch gab ebenfalls Chloral und Chloralhydrat.

Mit 500 g Alkohol und 50 g Fe_2Cl_6 wurden dieselben Resultate wie früher erhalten. Auch bei Anwendung von 96-procentigem Weingeist und krystallisirtem Eisenchlorid sind die Ergebnisse nahe dieselben, ebenso bei Verwendung von *Thalliumchlorür* an Stelle des Eisenchlorids.

Nach den mitgetheilten Versuchen erscheinen in vielen Fällen *Eisenchlorid* und die *Chloride des Thalliums* als Chlorüberträger sehr empfehlenswerth. Mit allen geht die Chlorirung im gegebenen Falle sehr rasch und regelmäfsig vor sich. Chlorthallium bietet aber den weiteren Vorzug, von dem Reactionsproducte sich leichter trennen zu lassen, während Eisenchlorid infolge von Nebenzersetzungen oft erhebliche Rückstände liefert.

Nachtrag.

Zu einem später angestellten Versuche wurden 400 g Alkohol von 97 pC. und 5 g, also nur 1,25 pC., krystallisirtes

Eisenchlorid, $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$, verwendet. Nach Einleiten von Chlor in grofsem Ueberschusse wurden nach der Rectification und Zusatz der erforderlichen Wassermenge 525 g reines Chloralhydrat erhalten, welches den Anforderungen der Pharm. Germ. ed. II in Bezug auf Reinheit genügte. Aufserdem ergaben sich noch 70 g eines unreinen Productes, das zwar mit Natronlauge reichliche Mengen Chloroform gab, sich aber dabei bräunlich färbte.

Die angegebene Ausbeute an reinem Chloralhydrat übertrifft die nach der Lieben'schen Umsetzungsgleichung*) zu erwartende theoretische Menge um 61 g.

Ueber die Rinde von Remijia Purdieana Wedd. und ihre Alkaloïde;

von *O. Hesse.*

(Eingelaufen den 9. Juli 1884.)

(Hierzu Tafel I.)

Mit zunehmender Importation der China cuprea kam 1881 unter dem gleichen Namen in oft nicht unerheblichen Posten eine Rinde in den Handel, die sich zwar bezüglich des anatomischen Baues der wirklichen China cupea näherte, aber in Betreff der Qualität ihrer Alkaloïde ganz erheblich davon unterschied. War man damals noch über die botanische Abstammung der ersteren Rinde, von der bereits viele Tausende Colli nach Europa gelangt waren, im Unklaren, so war dies nicht minder der Fall mit der neuen China cuprea. Erst

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 907.

Triana*) brachte Licht in dieses Dunkel, indem er zeigte, dafs die wirkliche China cuprea von Remijia pedunculata abstammt, die andere Rinde dagegen von Remijia Purdieana. Nach Triana wächst letztere Remijia in den Wäldern der columbischen Provinz Antioquia, erstere dagegen in zwei davon entfernten Districten der Republik Columbia, nämlich im Gebiet des Magdalenenstromes und im Gebiet des oberen Orinoco.

Der Hauptimportplatz für diese Rinden dürfte heute noch das in der columbischen Provinz Santander gelegene Bucaramanga sein, obwohl die in dessen Nähe befindlichen Wälder gegenwärtig wenig Cuprearinden liefern sollen. Auch wird man anzunehmen haben, dafs beide Species keineswegs so getrennt von einander wachsen, wie Triana angiebt, da beide Rinden bisweilen zusammenverpackt im Handel angetroffen werden, welche Thatsache wohl damit in Verbindung zu bringen ist, dafs beide Species grofse Aehnlichkeit mit einander haben, sodafs hin und wieder eine Verwechselung derselben von Seiten der betreffenden Rindensammler statthat. Dem Sachkundigen freilich dürfte die Unterscheidung der beiden Rinden nicht schwer fallen.

Da die echte China cuprea gegenwärtig in grofser Menge in den Handel gelangt und somit leicht zugängig ist, so unterlasse ich es eine Beschreibung von derselben zu geben, insbesondere da schon Flückiger**) eine recht gute geliefert hat. Dabei möchte ich aber nicht unerwähnt lassen, dafs Flückiger in der originalen China cuprea *keine Saftschläuche* bemerken konnte, die nach meinen Beobachtungen überhaupt in fraglicher Rinde *sehr selten* angetroffen werden.

---

*) Pharmaceutical Journal and Transactions [3] **12**, 861.

**) Flückiger, die Chinarinden, 1883, 43.

Das Gleiche ist bei der Rinde von Remijia Purdieana, mit welcher wir uns im folgenden näher befassen wollen, der Fall. Nach vielen Bemühungen gelang es mir einen Querschnitt von dieser Rinde zu erhalten, welcher thatsächlich einen Saftschlauch erkennen läfst. In der Abbildung dieses Querschnittes auf Tafel I ist derselbe mit p bezeichnet. Wir sehen ferner dort zu äufsert die älteren Korkzellen a′, darunter die jüngeren Korkzellen a″, weiter abwärts oder nach innen die tangential gestreckten Zellen der sogenannten Aufsenrinde b, zwischen denen Sclerenchymzellen c einzeln oder gruppenweise, jedoch nur spärlich, eingestreut sind. Weiter nach innen treffen wir auf das Bastgewebe d, welches durch Baströhren e durchdrungen ist, die in der Regel ruthenförmig angeordnet sind. f sind endlich die Markstrahlen, die sich nach aufsen mehr und mehr erweitern und allmählich in die Aufsenrinde übergehen*).

In den Zellen der Aufsenrinde, weniger in denjenigen der Markstrahlen, ist eine gelbe Substanz, untermischt mit zahlreichen Krystallen, eingelagert. Läfst man Alkohol hinzutreten, so löst sich die gelbe Substanz und ein grofser Theil der Krystalle auf, während nun Krystalle von oxalsaurem Kalk bemerkbar werden. Befeuchtet man den Querschnitt mit Rosanilinlösung, so färben sich die Parenchymzellen lebhaft roth, während die Baströhren und Stein- oder Sclerenchymzellen

---

*) Planchon giebt im Journ. de Pharm. **5**, 384 (1882) ebenfalls eine Beschreibung der fraglichen Rinde, die jedoch nicht ganz mit meiner bezüglichen Beobachtung übereinstimmt. Nach Planchon ist die Rinde meist vom warzigen Kork entblöfst und zeigt auf dem Querschnitt zunächst ungefähr 10 Reihen kleiner polygonaler Zellen, welche von innen allmählich tangentiale Streckung annehmen. Im Baste stehen zahlreiche dichtgedrängte Fasern mit einschaligem Lumen in radialen, durch Markstrahlen von 4 bis 5 Zellen Breite getrennten Reihen.

ihre gelbe Farbe unverändert beibehalten. Aus dem Umstande nun, dafs die Salze der vorliegenden Alkaloïde sich mit Rosanilin roth färben und die Rinde diese Alkaloïde nur in Form von Salzen enthält, glaube ich den Schlufs ziehen zu können, dafs die Sclerenchymzellen und Baströhren keine Alkaloïdsalze enthalten, dafs hingegen diese sich in dem übrigen Theil der Rinde vorfinden, namentlich in der Aufsenrinde. Wahrscheinlich sind die beobachteten alkohollöslichen Krystalle die Alkaloïdsalze selbst.

In der Form, wie diese Rinde in den Handel gelangt, bildet sie unregelmäfsige kleine nur selten 150 mm lange und 30 mm breite Stücke von 0,5 bis 2 mm Dicke. Bisweilen sind diese Stücke zusammengerollt; im Grofsen und Ganzen sind sie aber mehr oder weniger plattgedrückt. Nicht selten ist die Rinde noch mit Epidermis versehen, die ungleich grau gefärbt der Rinde dann ein fleckiges Aussehen verleiht. Die längsgefurchte Innenseite der Rinde ist meist schwach röthlich gefärbt; nur ganz vereinzelt bemerkt man dunkelroth gefärbte Stücke. Die Rinde bricht kurzfaserig, ist sehr hart und hat ein spec. Gewicht $d\frac{15}{4} = 1{,}331$. Letzteres wurde von A r n a u d *) zu 1,320 gefunden.

Wird ein Stückchen Rinde im Probirglas erhitzt, so entwickelt sich ein gelbbrauner Theer; es würde dies nach G r a h e **) beweisen, dafs keine Chinaalkaloïde zugegen sind. Dieses Resultat steht jedoch mit der Thatsache im Widerspruch, dafs die Rinde Cinchonin, also ein wirkliches Chinaalkaloïd, enthält. Indefs findet dieser Widerspruch damit seine volle Erklärung, dafs die braunen Dämpfe, welche sich im

---

*) Pharm. J. Trans. [3] 12, 925.

**) Chemisches Centralblatt 1858, 97.

vorliegenden Fall in reichlichem Mafs entwickeln, die sogenannte Grahe'sche Reaction verdecken *).

Verdünnte Salzsäure giebt beim Erwärmen mit der zerkleinerten Rinde eine gelbe Lösung, aus welcher auf Zusatz von essigsaurem Ammoniak eine reichliche Menge oxalsaurer Kalk ausfällt. Andererseits färbt sich diese Lösung auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak dunkel und giebt einen flockigen Niederschlag, der zum Theil aus Alkaloïden besteht, die sich mittelst Aether auschütteln lassen.

In letzter Beziehung giebt Arnaud **) an, dafs fragliche Rinde 0,2 pC. Cinchonamin und 0,8 bis 1,0 pC. Cinchonin enthalte. Zur Darstellung dieser Alkaloïde mischte Arnaud die Rinde mit Kalkmilch, extrahirte das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Gemisch mit Alkohol und entfernte den Alkohol durch Destillation. Den jetzt sich ergebenden Rückstand behandelte er mit verdünnter Salzsäure, dann trennte er die beiden Alkaloïde in Form von Chlorhydraten, wobei das salzsaure Cinchonamin auf Zusatz von Salzsäure ausfiel, das andere Salz dagegen in Lösung blieb.

In einer späteren Mittheilung giebt Arnaud ***) ein anderes Verfahren zur Darstellung dieser Alkaloïde an; jetzt extrahirt er die Rinde mit verdünnter Schwefelsäure, fällt diese Lösung mit Kalkmilch, trocknet den Niederschlag auf Thonplatten und extrahirt denselben nun mit Aether, aus welchem er die Alkaloïde an Salzsäure überführt.

---

*) Ich erlaube mir hier beizufügen, dafs eine echte Chinarinde, welche aus der Chinaplantage in Barreira do Soberbo (Brasilien) stammt und 2 pC. Chinaalkaloïde enthält, wovon etwa 1,5 pC. Chinamin sind, diese Reaction ebenfalls nicht giebt. Hier ist die bedeutende Menge Chinamin die Ursache davon, dafs diese Reaction ausbleibt.

) Pharm. J. Trans. [3] **12, 626.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2522.

Meine Versuche mit dieser Rinde, welche *bis zu Anfang Juni 1881* zurückdatiren, haben mich keine so einfachen Verhältnisse bezüglich dieser Basen beobachten lassen *); meist fand ich nur 0,1 bis 0,2 pC. Cinchonin, dagegen insgesammt 2 bis 3 pC. Alkaloïde. Auch wurden durchgehends mehr als zwei Alkaloïde beobachtet.

Um nun aus dieser Rinde die Alkaloïde insgesammt darzustellen, empfiehlt es sich, die zerkleinerte Rinde mit heifsem Alkohol zu extrahiren, den Alkohol aus der Lösung abzudestilliren und das rückständige Extract nach dem Uebersättigen mit Natronlauge mit Aether auszuschütteln, so lange als derselbe noch Alkaloïde aufnimmt. Zu der ätherischen Lösung wird nun verdünnte Schwefelsäure im Ueberschufs gegeben und das Ganze gut durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich eine käsige blafsgelbe Masse (A) in reichlicher Menge ab, welche zum Theil im Aether, zum Theil in der sauren wässerigen gelb gefärbten Lösung (B) suspendirt ist.

A enthält nun die Sulfate mehrerer Alkaloïde, für welche ich die Namen Concusconin resp. Chairamin, Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin gewählt habe, B die Sulfate vom Cinchonin und Cinchonamin, sowie kleine Mengen von A.

Um das Cinchonamin aus B abzuscheiden, tröpfelt man zu dieser Lösung sehr verdünnte Salpetersäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dabei wird das Cinchonamin in Form von Nitrat (gemengt mit den Nitraten der etwa vorhandenen Alkaloïde der Gruppe A) ausgefällt, während das Cinchonin gelöst bleibt. Aus beiden Fractionen werden dann

---

*) Dieser Umstand bewog mich anfänglich meine Chinarinde für verschieden von der Arnaud's zu halten. Jedoch hat meine fortgesetzte Beobachtung des fraglichen Gegenstandes ergeben, dafs der Alkaloïdgehalt dieser Rinde grofsen Schwankungen unterworfen ist, namentlich in Betreff der Qualität.

die betreffenden Alkohole wie unten näher angegeben gewonnen.

Nicht schwieriger ist die Trennung der Alkaloïde der Gruppe A. Zunächst ist aber nothwendig, dafs man aus A die Alkaloïde für sich darstellt, was in der Art geschehen kann, dafs man die Masse anhaltend mit verdünnter Sodalösung digerirt. Die gut ausgewaschenen Alkaloïde werden an der Luft getrocknet, dann in heifsem Alkohol gelöst und dazu mit Alkohol vermischte Schwefelsäure in dem Verhältnifs von 8 Th. Alkaloïd auf 1 Th. H_2SO_4 gebracht. Fast die ganze Menge *Concusconin* scheidet sich sogleich *als Sulfat* ab; nur ein sehr kleiner Theil davon krystallisirt noch beim Erkalten. Die erkaltete alkoholische Mutterlauge wird durch Absaugen getrennt und hierzu etwas concentrirte Salzsäure gegeben, wodurch *salzsaures Chairamin* abgeschieden wird. Die Mutterlauge vom salzsauren Chairamin, so gut als möglich getrennt, wird in der Wärme so lange mit kleinen Mengen Rhodankaliumsolution vermischt, als noch ein krystallinischer Niederschlag von *rhodanwasserstoffsaurem Conchairamin* entsteht, der nach dem Erkalten der Lösung in bekannter Weise getrennt wird. Zu der sich jetzt ergebenden ziemlich dunkelgefärbten Mutterlauge wird neuerdings so lange Rhodankaliumsolution gebracht, bis die Farbe der Lösung hellbraun geworden ist. Dabei scheidet sich eine dunkelgefärbte pechartige, von mir nicht näher untersuchte Masse ab, nach deren Trennung die Lösung mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt und das Ausgeschiedene mit erwärmtem Benzol ausgeschüttelt wird. Die Benzollösung enthält nun in der Hauptsache die noch vorhandenen Alkaloïde, welche durch Behandeln derselben mit verdünnter Essigsäure in diese übergeführt werden. Bringt man dann zur essigsauren Lösung eine wässerige gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat, so wird dadurch im Wesentlichen ein Gemenge von *Chairamidin- und Con-*

chairamidinsulfat abgeschieden, welches durch wiederholtes Umlösen aus heifsem Wasser getrennt werden kann.

In meiner vorläufigen Mittheilung *) habe ich auch eine *Concusconidin* genannte Substanz erwähnt, welche jetzt wegfällt, da sich dieselbe, demselben Gang der Analyse unterworfen wie die Gesammtalkaloïde A, als nicht einheitlich erwies.

I. *Cinchonin.*

Das aus dieser Rinde erhaltene Cinchonin stimmt mit dem aus der Rinde von Remijia pedunculata und dem aus den jetzigen Cinchonarinden gewonnenen Alkaloïd gleichen Namens vollständig überein. Einmal wurde allerdings beobachtet, dafs das Sulfat mit Platinchlorid neben den orangerothen Krystallen von salzsaurem Cinchonin-Platinchlorid noch gelbe Flocken lieferte, welche aus salzsaurem Hydrocinchonin-Platinchlorid, $C_{19}H_{24}N_2O$, $PtCl_6H_2 + 2H_2O$, bestanden. Da ich indefs dieses Salz bei der Verarbeitung der Rinde im gröfseren Mafsstab nicht wieder erhalten konnte, so bin ich der Meinung, dafs in meinem ersten Versuch ein Theil des Cinchonins aus irgend einem Grund in das beständige Hydrocinchonin überging.

II. *Cinchonamin.*

Diese Basis und einige Salze derselben wurden 1881 von Arnaud (Compt. rend. **93**, 593) dargestellt; 1883 beschreibt derselbe (daselbst **97**, 194) das oben erwähnte verbesserte Darstellungsverfahren, sowie eine weitere Anzahl von Salzen. Ohne die Priorität Arnaud's beeinträchtigen zu wollen, theile ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 62.

über die Cinchonaminsalze vollständig mit, welche im Allgemeinen die Angaben Arnaud's bestätigen, im Einzelnen ergänzen und nur in wenigen Punkten von jenen abweichen.

Das Alkaloïd wird, wie erwähnt, als Nitrat erhalten, gemischt mit kleinen Mengen anderer Nitrate (der Gruppe A). Die mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Masse wird mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die Basen in gelben Flocken abgeschieden werden. Nach Beseitigung der alkalischen Laugen werden die Basen in verdünntem heifsem Alkohol gelöst, welcher nun beim Erkalten Krystalle von Cinchonamin abscheidet. Dasselbe wird sodann in heifser alkoholischer Lösung an Schwefelsäure gebunden, wobei auf 6 Th. derselben 1 Th. H_2SO_4 zu nehmen ist. Alsbald scheidet sich aus der alkoholischen Lösung Cinchonaminsulfat ab, welches zunächst durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt, dann in verdünnter heifser alkoholischer Lösung mit Ammoniak zersetzt wird. Das sich hierbei ausscheidende Cinchonamin wird nach dem Beseitigen der Mutterlauge und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser vollkommen rein erhalten.

In derselben Weise läfst sich das Cinchonamin direct aus dem Nitrat darstellen, jedoch ist erforderlich, dafs fragliches Salz erst gereinigt wurde, was am besten durch Umkrystallisiren desselben aus heifsem Weingeist erreicht wird. Nicht selten enthält aber das in letzter Art erhaltene Alkaloïd etwas Nitrat oder vielleicht ein basisches Salz beigemischt. Deshalb erscheint es zweckmäfsig, das erhaltene Alkaloïd ohne Weiteres in Essigsäure zu lösen, die Base aus dieser Lösung mit überschüssigem Ammoniak zu fällen und dann aus kochendem Alkohol umzukrystallisiren.

Was zunächst die Zusammensetzung unseres Alkaloïds betrifft, so entspricht dieselbe nach Arnaud der empirischen Formel $C_{19}H_{24}N_2O$.

Meine Analysen ergaben folgende Resultate :

I.	0,2238 g	bei 100° getr. gaben	0,6360	CO_2	und	0,1668 H_2O.
II.	0,2423 g	" " " "	0,6880	"	"	0,1785 "
III.	0,2570 g	" " " "	0,7243	"	"	0,1890 "
IV.	0,2573 g	" " " "	0,7301	"	"	0,1925 "

	Berechnet für	
	$C_{20}H_{26}N_2O$	$C_{19}H_{24}N_2O$
C	77,45	77,02
H	8,38	8,10
N	9,03	9,45

	Gefunden					Gefunden von Arnaud (Mittel)
	I.	II.	III.	IV.	Mittel	
C	77,50	77,43	76,86	77,37	77,29	77,20
H	8,28	8,18	8,17	8,31	8,24	8,41
N	—	—	—	—	—	9,35.

Aus dieser Zusammenstellung dürfte ersichtlich sein, dafs die analytischen Resultate im Grofsen und Ganzen viel besser zu der Formel $C_{20}H_{26}N_2O$ als zu $C_{19}H_{24}N_2O$ stimmen; allein da ich durchgehends weniger Wasserstoff fand als erstere Formel verlangt, so habe ich diese aufgegeben und nehme mit Arnaud für das Alkaloïd die Formel $C_{19}H_{24}N_2O$ an. Es würde dann das Cinchonamin isomer mit Hydrocinchonin und Hydrocinchonidin sein.

Das Cinchonamin wird unter den angegebenen Umständen in farblosen glänzenden Nadeln erhalten, welche wasserfrei sind und bei 184 bis 185° (nach Arnaud bei 194°) schmelzen. Es löst sich leicht in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger in kaltem Alkohol und spärlich in Petrolbenzin, Petroläther und Wasser. Seine alkoholische Lösung, welche stark bitter schmeckt, reagirt basisch und giebt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlor und überschüssigem Ammoniak irgend welche Färbung.

In alkoholischer Lösung lenkt es die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts ab. So wurde z. B. bei der Auflösung in 97 vpc. Alkohol bei $p = 2$, $t = 15^0$ $[\alpha]_D = + 121,1^0$ gefunden.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit röthlichgelber Farbe, welche sich allmählich etwas verdunkelt, in concentrirter Salpetersäure mit intensiv gelber Farbe, während es in concentrirter Salzsäure unlöslich ist. Wird es mit letzterer Säure (spec. Gew. 1,125) im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, so färbt sich die Säure allmählich schwarzbraun und scheidet beim Erkalten einen dunkelbraunen flockigen Körper aus, der das Chlorhydrat einer Base ist. Die saure Lösung enthält davon noch mehr gelöst; sie färbt sich beim Uebersättigen mit Ammoniak violett und giebt einen braunen flockigen Niederschlag der fraglichen Base, die in Aether unlöslich ist. Da in dem erkalteten Rohr kein Druck bemerkbar war, so ist bei dieser Reaction die Bildung von Chlormethyl ausgeschlossen.

Salze des Cinchonamins *).

Das Cinchonamin bildet mit den Säuren zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und einfach saure; zweifach saure Salze, wie z. B. das Chinin giebt, vermag es nicht zu bilden. Diese Salze lösen sich meist leichter in Wasser als in Alkohol; mit Ausnahme des Rhodanats giebt ihre wässerige Lösung auf Zusatz von Salz- oder Salpetersäure krystallinische Niederschläge, indem das in der betreffenden Säure schwer lösliche Chlorhydrat resp. Nitrat entsteht, mit Soda, Ammoniak oder Natronlauge weifse, flockige, bald krystallinisch werdende Niederschläge der reinen Base.

Salzsaures Cinchonamin wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure erhalten; es krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in derben farblosen

*) Meine Untersuchung über die Salze des Cinchonamins war bereits abgeschlossen, als Arnaud's Mittheilung über den gleichen Gegenstand in den Compt. rend. **97**, 174 erschien.

Prismen, während es aus heifsem Wasser in farblosen Blättchen anschiefst. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und enthält kein Krystallwasser. Ich kann daher die von Arnaud gemachte Angabe, dafs das Salz aus Wasser mit 1 Mol. H_2O krystallisire, nicht bestätigen.

0,3147 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,130 AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O, ClH$	Gefunden
Cl	10,67	10,24.

Platinsalz. — Durch Fällen der heifsen wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinsolution wird das betreffende Chloroplatinat als ein gelber flockiger anscheinend krystallinisch werdender Niederschlag erhalten, der sich sehr wenig in Wasser löst. Das lufttrockene Salz ist ebenfalls wasserfrei.

I. 0,1953 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0381 Pt.

II. 0,3268 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0637 Pt.

III. 0,5590 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,941 CO_2 und 0,2585 H_2O.

	Berechnet für $(C_{19}H_{24}N_2O)_2, PtCl_6H_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	19,46	19,55	19,49	—
C	45,51	—	—	45,91
H	4,99	—	—	5,13.

Das *Goldsalz* ist ein rehfarbener flockiger Niederschlag, der bald etwas Gold abscheidet und dadurch mifsfarbig wird.

Bromwasserstoffsaures Cinchonamin wurde beim Vermischen der heifsen wässerigen Lösung des neutralen Sulfats mit Bromkaliumlösung in langen platten Nadeln erhalten, welche wasserfrei sind und sich sehr wenig in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser lösen.

0,430 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,212 AgBr.
0,3855 g „ „ „ „ „ 0,1885 „
0,4385 g „ „ „ „ „ 0,3456 Alkaloïd.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O$, BrH	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	21,22	20,98	20,81
Alkaloïd	78,51	—	78,83.

Jodwasserstoffsaures Cinchonamin wurde in analoger Weise wie das vorige Salz erhalten. Es bildet wasserfreie, sehr lange farblose platte Prismen, welche sich sehr wenig in kaltem Wasser lösen.

0,4812 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3349 Alkaloïd.
0,7790 g „ „ „ „ „ 0,426 AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O$, JH	Gefunden
J	29,95	29,55
Alkaloïd	69,81	69,59.

Sulfocyanwasserstoffsaures Cinchonamin wurde wie das Bromhydrat erhalten. Die heifse Lösung scheidet sofort Flocken ab, die krystallinisch werden. Ist jedoch die Sulfatlösung sehr verdünnt, so wird es sogleich in hübschen farblosen Blättchen und kurzen Prismen erhalten. Es ist so schwer löslich in kaltem Wasser, dafs sich dessen Lösung auf Zusatz von Ammoniak nicht trübt. In heifsem Wasser ist es allerdings nicht unbedeutend löslich. Es enthält ebenfalls kein Krystallwasser.

0,4655 g lufttrockener Substanz gaben 0,3893 Alkaloïd.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O$, CNSH	Gefunden
Alkaloïd	83,38	83,63.

Salpetersaures Cinchonamin scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung in kurzen glatten farblosen Prismen ab, die sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Wasser und heifsem Alkohol lösen, dagegen fast unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser sind. Es krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei etwa 195°.

0,480 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3982 Alkaloïd.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O$, NO_3H	Gefunden
Alkaloïd	82,45	82,95.

Neutrales schwefelsaures Cinchonamin, wie oben angegeben erhalten, bildet derbe farblose Prismen, die sich leicht in kaltem und heifsem Wasser lösen und wasserfrei sind. Seine wässerige Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten etwas Alkaloïd ab und hinterläfst schliefslich das Salz amorph. In kaltem Alkohol löst es sich unbedeutend und scheidet sich daraus stets in Krystallen ab. In wässeriger Lösung zeigt es bei $p = 2$, $t = 15^0$ $[\alpha]_D = + 36{,}7^0$ *), bei $p = 6$ $[\alpha]_D = + 39{,}8^0$ und $p = 2$ und 2 Mol. SO_4H_2 $[\alpha]_D = + 39{,}6^0$. Dabei ist das Sulfat nach der Formel $(C_{19}H_{24}N_2O)_2, SO_4H_2$ zusammengesetzt.

0,301 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,098 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	11,59	11,18.

Saures schwefelsaures Cinchonamin. — Die wässerige Lösung des neutralen Sulfats wurde mit dem gleichen Mol.-Gew. Schwefelsäure versetzt, worauf das Disulfat in derben wasserfreien Prismen krystallisirte, welche bei $p = 2{,}4$ und $t = 15^0$ in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = + 34{,}9^0$, bei $p = 6$ $[\alpha]_D = + 37{,}4^0$ gaben.

0,5793 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3485 SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O, SO_4H_2$	Gefunden
SO_3	20,30	20,65.

Versuche, das Alkaloïd durch Schmelzen des Disulfats in ein dem Cinchonicin entsprechendes Derivat zu verwandeln, waren erfolglos.

Unterschwefligsaures Cinchonamin wurde beim Vermischen der heifsen wässerigen Sulfatlösung mit unterschwef-

---

*) Mittel von 36,6 und 36,8°, welche Werthe bei zwei Serien von Versuchen erhalten wurden. Die in meiner vorläufigen Mittheilung gemachte Angabe, dafs bei $p = 2$ und 2 Mol. SO_3 $[\alpha]_D = + 35{,}7^0$ sei, ist irrthümlich.

ligsaurem Natrium in farblosen Prismen erhalten, welche wasserfrei sind und sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

0,4748 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3997 Alkaloïd.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O$, $S_2O_3H_2$	Gefunden
Alkaloïd	83,85	84,39.

Neutrales weinsaures Cinchonamin. — Die concentrirte wässerige Lösung des neutralen Sulfats giebt auf Zusatz gesättigter wässeriger Seignettesalzlösung zunächst keinen Niederschlag; nach einiger Zeit scheiden sich aber aus der Lösung derbe anscheinend monokline Prismen des neutralen Cinchonamintartrats ab.

Besser wird dieses Salz erhalten, wenn man die heifse alkoholische Lösung des Alkaloïds genau mit Weinsäurelösung sättigt; beim Erkalten krystallisirt dann das Tartrat in kurzen farblosen Prismen, welche wasserfrei sind.

0,5378 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,426 Alkaloïd.

	Berechnet für $(C_{19}H_{24}N_2O)_2$, $C_4H_6O_6$	Gefunden
Alkaloïd	79,78	79,21.

Neutrales oxalsaures Cinchonamin wird durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung des Cinchonamins mit Oxalsäure erhalten und bleibt beim Verdunsten dieser Lösung als ein amorpher Rückstand zurück, welcher sich leicht in Wasser und Alkohol löst.

Essigsaures Cinchonamin. — Das Alkaloïd löst sich leicht in überschüssiger Essigsäure; beim Verdunsten dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, besonders aber in gelinder Wärme, scheiden sich Krystalle ab, welche ein basisches Salz sind und, sehr schwer löslich in Essigsäure, leicht mit Aricinacetat verwechselt werden können. Uebrigens giebt die wässerige Lösung des salzsauren Cinchonamins auf Zusatz von Essigsäure keinen Niederschlag, so dafs Cinchon-

amin in solcher Art bequem vom Aricin unterschieden werden kann, indem letzteres durch Essigsäure gefällt wird *).

Verhalten des Cinchonamins zu Essigsäureanhydrid.

Cinchonamin löst sich in Essigsäureanhydrid bei 85° leicht auf ohne sich sofort zu acetyliren. Wird jedoch diese Lösung einige Stunden auf dieser Temperatur gehalten, so bildet sich unter Gelbfärbung Acetylcinchonamin, das dann gefärbt erhalten wird. Farblos oder kaum gefärbt resultirt es, wenn man die betreffende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 24 Stunden lang stehen läfst. Diese Lösung wird sodann nach und nach mit Ammoniak übersättigt und der abgeschiedene Ester mit Aether ausgeschüttelt, welcher ihn beim Verdunsten als eine amorphe firnifsartige Masse zurückläfst.

0,2312 g bei 100° getr. gaben 0,6275 CO_2 und 0,1625 H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{23}(C_2H_3O)N_2O$	Gefunden
C	74,55	74,00
H	7,69	7,80.

Das Acetylcinchonamin ist, wie erwähnt, amorph, backt bei etwa 65° zusammen und schmilzt zwischen 80 und 90°. Es löst sich in Essigsäure ziemlich leicht und wird daraus durch Natronlauge oder Ammoniak in weifsen amorphen Flocken niedergeschlagen, die sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform lösen, spärlich in verdünnter Salzsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich allmählich mit purpurrother Farbe; jedoch wird diese Lösung beim Erwärmen gelb.

Seine alkoholische Lösung reagirt neutral. Es gelang

---

*) Ich möchte hier anführen, dafs die Lösung B mit Essigsäure ebenfalls einen Niederschlag giebt; jedoch ist die betreffende Fällung relativ gering und nach meinen Beobachtungen keineswegs durch Aricin bedingt.

mir nicht, den Ester in dieser Lösung durch Kalilauge zu verseifen, noch Salze davon darzustellen.

Verhalten des Cinchonamins zu Salpetersäure.

Cinchonamin löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure auf und bildet damit eine gelbe Lösung. Beim Erwärmen färbt sich diese Lösung dunkel, ohne dafs sich rothe Dämpfe entwickeln und giebt jetzt auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen gelben harzigen Niederschlag von wenig empfehlenden Eigenschaften. Anfänglich bildet sich hierbei *Dinitrocinchonamin*, das jedoch bei längerer Einwirkung von Salpetersäure verharzt, vielleicht weiter nitrirt wird. Am besten gewinnt man das Dinitrocinchonamin, wenn man Cinchonamin in Mengen von etwa 1 g in Salpetersäure von 1,06 spec. Gew. in der Wärme löst und die kurze Zeit hindurch erwärmte und dabei intensiv gelb gewordene Lösung in überschüssiges verdünntes Ammoniak einfliefsen läfst. Der hierbei sich bildende Niederschlag wird, nachdem er lufttrocken geworden ist, in heifsem Weingeist gelöst und diese Lösung erkalten gelassen, wobei sich einige dunkel gefärbte Flocken abscheiden. Nachdem diese Flocken beseitigt sind, wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert und nach dem Verdünnen mit viel Wasser mit Ammoniak das Alkaloïd niedergeschlagen. Dasselbe resultirt nun in zarten gelben Flocken, welche sich an der Luft gut austrocknen lassen, bei etwa 118° schmelzen und in höherer Temperatur leicht verpuffen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O$. Es gaben nämlich

0,234 g bei 100° getr. 0,502 CO_2 und 0,1345 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	58,54	58,51
H	5,70	6,38.

Das Dinitrocinchonamin löst sich leicht in Essigsäure, etwas schwieriger in verdünnter Salzsäure. Die letztere Lösung

giebt mit Platinsolution einen schönen gelben flockigen Niederschlag des Chloroplatinats, das sich schwierig in kaltem Wasser löst.

0,2795 g lufttr. gaben bei 100° 0,012 H_2O und dann beim Verbrennen 0,0442 Pt.

	Berechnet für $[C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O]_2, PtCl_6H_2 + 3H_2O$	Gefunden
Pt	15,77	15,81
H_2O	4,36	4,29.

Das Dinitrocinchonamin löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform und Alkohol; letztere Lösung reagirt stark basisch. Ingleichen löst es sich in verdünnter Schwefelsäure. Wird in letztere Lösung Zinkpulver eingetragen, so färbt sich dieselbe alsbald dunkelbraun, während kein Gas entwickelt wird. Erst später entwickelt sich Wasserstoff. Vermischt man dann die Lösung mit überschüssiger Natronlauge und schüttelt sie mit Aether aus, so nimmt dieser geringe Mengen einer gelbbraunen Substanz auf, die nicht näher untersucht wurde.

Einwirkung von Jodmethyl auf Cinchonamin.

Jodmethyl zur Auflösung des Cinchonamins in Holzgeist gebracht verbindet sich mit dem Alkaloïd bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit. Wird nach etwa 15 Stunden der Holzgeist entfernt, so bleibt jetzt das *Cinchonaminmethyljodid* als ein amorpher farbloser Rückstand zurück, der aus wenig Weingeist in derben farblosen Prismen krystallisirt, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das erst bei 120° vollständig entweicht. Das Jodid löst sich leicht in Holz- und Weingeist, wenig in heifsem Wasser.

0,3238 g gaben bei 120° 0,0125 H_2O und dann 0,1688 AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O, CH_3J + H_2O$	Gefunden
H_2O	3,96	3,89
J	27,85	28,15.

Durch Digestion des Jodids in heifser wässeriger Lösung

mit Chlorsilber wird das entsprechende *Chlorid* erhalten, welches beim Verdunsten der Lösung amorph zurückbleibt. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Wasser, besonders aber in Weingeist. In der wässerigen Lösung erzeugt Natronlauge eine harzige Fällung, die im Wesentlichen aus unverändertem Chlorid besteht.

0,2478 g bei 110° getr. gaben 0,6335 CO_2 und 0,200 H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O, CH_3Cl$	Gefunden
C	69,26	69,72
H	7,79	8,07.

Wird die schwach erwärmte wässerige Lösung des Chlorids mit Platinsolution vermischt, so scheidet sich das zu erwartende *Chloroplatinat* in Form eines gelben krystallinischen Niederschlags ab, der sich sehr schwer in Salzsäure und Wasser löst und wasserfrei ist.

0,4727 g bei 110° getr. gaben beim Verbrennen 0,0901 Pt.

	Berechnet für $(C_{19}H_{24}N_2O, CH_3)_2, PtCl_6$	Gefunden
Pt	18,93	19,06.

Bei der Behandlung des Chlorids in wässeriger Lösung mit Silberoxyd resultirt endlich das *Cinchonaminmethylhydroxyd.* Die betreffende wässerige Lösung ist farblos, reagirt stark basisch und fällt aus Eisen- und Kupferoxydsulfatlösung die betreffenden Metalloxyde. Natronlauge erzeugt in der kalten Lösung keine Fällung; beim Erwärmen trübt sich die mit Lauge vermischte Lösung, indem sich *Methylcinchonamin* bildet.

Das Hydroxyd bleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Exsiccator als amorphe rissige spröde Masse zurück, welche sich leicht pulvern läfst und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst, sehr wenig dagegen in Chloroform und Aether. Es schmeckt intensiv bitter und nimmt an der Luft rasch Kohlensäure auf, namentlich in wässeriger Lösung.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe, welche beim Erhitzen dunkelbraun wird.

Methylcinchonamin entsteht, wenn die wässerige Lösung des eben beschriebenen Hydroxyds oder Chlorids oder die alkoholische Lösung des Jodids, sämmtlich mit etwas Natronlauge versetzt, gekocht werden. Am einfachsten gewinnt man diese Base, wenn man das Cinchonaminmethyljodid in alkoholischer Lösung mit etwas Natronlauge kocht, dann den Alkohol verdunstet und die sich dabei ausscheidende Base in Essigsäure aufnimmt. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt, das sich abscheidende Methylcinchonamin gesammelt, von neuem in Essigsäure gelöst und nach der Behandlung mit Thierkohle mit Ammoniak wieder abgeschieden. Es ist nach $C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O$ zusammengesetzt.

0,2365 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,6715 CO_2 und 0,1825 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	77,41	77,43
H	8,38	8,57.

Das Methylcinchonamin bildet ein weifses amorphes Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, fast unlöslich in Wasser; es schmilzt bei 139°. Seine alkoholische Lösung reagirt basisch. Molybdänsäurehaltige concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit gelblicher Farbe, jedoch wird die Lösung bald dunkelblau.

Es löst sich leicht in Essig- und verdünnter Salzsäure; diese Lösungen geben auf Zusatz von Ammoniak, Natronlauge oder Sodalösung voluminöse dem Thonerdehydrat ähnliche Niederschläge, mit Platinchlorid das betreffende *Chloroplatinat,* welches ein röthlich gelber, flockiger Niederschlag ist.

0,302 g lufttr. gaben bei 110° 0,021 H_2O und beim Verbrennen 0,0535 Pt.

	Berechnet für $[C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O]_2, PtCl_6H_2 + 4H_2O$	Gefunden
Pt	17,69	17,70
H_2O	6,53	6,95.

Wird die alkoholische Lösung des Methylcinchonamins genau mit Salzsäure gesättigt, so bleibt jetzt beim Verdunsten des Alkohols das *salzsaure Salz* als ein amorpher Rückstand zurück, der sich in Blättchen von den Gefäfswandungen loslösen läfst, unangenehm bitter schmeckt und sich leicht in heifsem Wasser löst. Letztere Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure das Chlorhydrat in Flocken ab. Diese Lösung giebt ferner auf Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure, salicylsaurem Ammoniak, Jod- und Rhodankalium ebenfalls flockige Niederschläge, welche aus den Salzen der betreffenden Säuren bestehen.

Mit Goldchlorid giebt das Chlorhydrat einen braunen flockigen Niederschlag, der bald purpurfarbig wird.

Einwirkung von Jodäthyl auf Cinchonamin.

Jodäthyl wirkt auf Cinchonamin nicht so energisch ein als Jodmethyl; selbst nach 24 Stunden war in der mit Jodäthyl vermischten alkoholischen Lösung des Cinchonamins, welche bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, noch unveränderte Base in erheblicher Menge nachzuweisen. Erst beim anhaltenden Kochen am Rückflufskühler geht die Base vollständig in Cinchonaminäthyljodid über. Dasselbe bleibt beim Verdunsten des Alkohols als ein farbloser firnifsartiger Rückstand zurück, der sich leicht in Alkohol löst, aber nahezu unlöslich in Wasser ist.

0,2285 g bei 120° getr. gaben 0,1165 AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O . C_2H_5J$	Gefunden
J	28,09	27,65.

Wird das Jodid in alkoholischer Lösung mit Chlorsilber behandelt, so resultirt jetzt das *Chlorid*, welches beim frei-

willigen Verdunsten dieser Lösung in derben farblosen, beiderseitig zugespitzten Prismen krystallisirt, die sich leicht in Alkohol und heifsem Wasser lösen, wenig in kaltem Wasser. Die schwacherwärmte wässerige Lösung desselben giebt auf Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat* als einen orangefarbenen amorphen Niederschlag, welcher sich bald in orangefarbene glänzende Krystalle umsetzt.

0,5128 g derselben gaben bei 120° 0,0155 H_2O und beim Verbrennen 0,0953 Pt.

	Berechnet für $(C_{19}H_{24}N_2O, C_2H_5)_2, PtCl_6 + 2 H_2O$	Gefunden
Pt	17,82	18,58
H_2O	3,29	3,02.

Schwefelsaures Cinchonamináthyl, durch Wechselzersetzung von Jodid und Silbersulfat erhalten, bleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung als eine farblose amorphe blättrige Masse zurück, welche bei 100° getrocknet nach $(C_{19}H_{24}N_2O, C_2H_5)_2 . SO_4$ zusammengesetzt ist.

0,282 g bei 100° getr. gaben 0,0895 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	10,75	10,89.

Das Sulfat löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol. Beim Verdunsten dieser Lösungen verwandelt sich meist ein kleiner Theil der Substanz in Aethylcinchonaminsulfat (das dieselbe procentische Zusammensetzung hat wie das Cinchonamináthylsulfat), infolge dessen dann die wässerige Lösung mit Ammoniak einen schwachen Niederschlag von Aethylcinchonamin giebt. Diese Umwandlung findet im erhöhten Grade beim Erhitzen des Sulfats auf 120° statt.

Cinchonamináthylhydroxyd wird am besten beim Vermischen der heifsen wässerigen Lösung des Sulfats mit äquivalenten Mengen Barytwasser erhalten. Die resultirende farblose Lösung reagirt stark basisch und fällt aus den Lösungen von Eisenchlorid und Kupfersulfat die Metalloxyde. Ammoniak oder Natronlauge erzeugen in der Lösung des Hydr-

oxyds keine Trübung oder Fällung; erst wenn die mit Natronlauge vermischte Lösung einige Zeit stehen bleibt oder schwach erwärmt wird, scheidet sich Aethylcinchonamin in Flocken ab. Wird ferner die Hydroxydlösung im Exsiccator zur Trockne gebracht, so bleibt ein gelblicher spröder Rückstand, der sich in kaltem Wasser unter Abscheidung einer gewissen Menge von *Aethylcinchonamin* löst.

Letztere Substanz bildet sich sehr leicht beim Kochen der mit etwas Natronlauge vermischten alkoholischen Lösung des Jodids und kann in derselben Weise gereinigt werden wie das Methylcinchonamin.

Das lufttrockene Aethylcinchonamin bildet weifse dichte Massen, welche beim Zerreiben ein weifses Pulver geben, das im Exsiccator getrocknet noch Wasser zurückhält, welches erst bei 130° vollständig entweicht.

0,2344 g im Exsiccator getrocknete Substanz gaben bei 130° 0,004 H_2O ab, ferner 0,2108 g Substanz 0,0042 H_2O oder 1,71 resp. 1,99 pC. H_2O.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung :

$$[C_{19}H_{23}(C_2H_5)N_2O]_3 + H_2O$$

würde 1,82 pC. H_2O verlangen.

Die bei 130° getrocknete Substanz gab nun bei der Analyse folgende Resultate :

I.	0,2298 g Substanz gaben	0,6565	CO_2	und	0,1796 H_2O.
II.	0,2501 g „ „	0,7115	„	„	0,1940 „
III.	0,2837 g „ „	0,8065	„	„	0,2253 „

	Berechnet für $C_{19}H_{23}(C_2H_5)N_2O$	Gefunden I.	II.	III.
C	77,77	77,91	77,58	77,53
H	8,64	8,68	8,57	8,82.

Das obige Hydrat schmilzt bei 75 bis 78°, wird bei etwa 100°, indem es einen Theil des Wassers verliert, wieder fest und schmilzt dann, wenn vollständig wasserfrei, gegen 140°. Es löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure mit röthlicher

Farbe, in molybdänsäurehaltiger dagegen allmählich mit smalteblauer Farbe.

In Aether und Alkohol löst es sich leicht und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurück.

Auch in verdünnter Salzsäure löst es sich recht leicht. Wird diese Lösung mit Platinchlorid vermischt, so resultirt das betreffende *Chloroplatinat* als ein röthlichgelber flockiger Niederschlag, welcher nach $[C_{19}H_{23}(C_2H_5)N_2O]_2, PtCl_6H_2 + 3 H_2O$ zusammengesetzt ist.

0,3547 g lufttr. gaben bei 110° 0,0192 H_2O und beim Verbrennen 0,0630 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	17,52	17,76
H_2O	4,85	5,41.

Die salzsaure Lösung des Aethylcinchonamins giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen flockigen Niederschlag, mit Goldchlorid einen braunen flockigen, bald purpurroth werdenden Niederschlag.

III. *Concusconin.*

Dieses Alkaloïd wird in der oben angegebenen Weise in Verbindung mit Schwefelsäure als neutrales Sulfat erhalten. Letzteres wird mit verdünnter Natronlauge zersetzt und das alsdann mit Wasser gut ausgewaschene Alkaloïd aus 80 procentigem kochenden Alkohol umkrystallisirt. Sollte wegen unvollkommener Zersetzung noch etwas Sulfat zugegen sein, so ist es gut dem Alkohol etwas Ammoniak zuzusetzen. Eine zweimalige Krystallisation liefert meist schon das reine Alkaloïd.

Dasselbe bildet farblose oder schwach gelblich gefärbte derbe monokline Krystalle, welche in der Lösung glasglänzend sind, später aber, weil beim Sammeln derselben fort und fort neue kleine Krystalle auf den Flächen der ersteren sich abscheiden, mattglänzend werden. Es löst sich ziemlich schwer in kochendem starken Alkohol, bedeutend weniger in

kaltem Alkohol. Wird die heifse alkoholische Lösung mit etwas kochendem Wasser versetzt, so scheidet sich die Substanz theils in körnigen, theils in nadelförmigen Krystallen ab. In Steinkohlenbenzin löst es sich leicht, wenig in Petrolbenzin, selbst beim Kochen desselben. In Aether und Chloroform löst es sich, namentlich wenn frisch gefällt, sehr leicht, nicht dagegen in Wasser.

Aus Alkohol wird es stets mit Krystallwasser erhalten, hingegen aus wasserfreiem Benzin nahezu wasserfrei, vorausgesetzt, dafs es vor dem Auflösen in Benzin möglichst entwässert wurde. Sein Krystallwasser giebt es beim Erhitzen sehr schwer ab und ist deshalb anhaltendes Trocknen desselben erforderlich, wobei die Temperatur bis auf circa 144°, den Schmelzpunkt des Hydrats, gesteigert werden mufs.

0,2758 g aus Alkohol krystallisirter Substanz lieferten in solcher Weise 0,0112 H_2O. Von derselben Substanz gaben 0,2625 g 0,644 CO_2 und 0,1645 H_2O und 0,4472 g 0,03073 N.

Daraus ergiebt sich für das Concusconin die empirische Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	66,99	66,90
H	6,70	6,66
N	6,79	6,86
H_2O	4,36	4,06.

Von der anfänglich bei 100°, dann bis zum constanten Gewicht bei 144° getrockneten Substanz gaben ferner:

I. 0,2763 g gaben 0,7095 CO_2 und 0,1677 H_2O.
II. 0,2723 g „ 0,6970 „ „ 0,1670 „

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	70,05	70,03	69,80
H	6,59	6,74	6,81.

Das Concusconin hat somit dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cusconin; allein während letzteres mit 4 Mol. Krystallwasser erhalten wird, vermag das Concus-

conin nur mit 1 Mol. H_2O zu krystallisiren. Während ferner das Cusconin die Ebene des polarisirten Lichtes nach links dreht, verursacht sein Isomeres, das Concusconin, eine solche Drehung nach rechts und zwar betrug für $C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2O$ bei $p = 2$, $t = 15$ in 97 vpc. Alkohol $[\alpha]_D = + 40,8^0$ (Mittel aus den Resultaten zweier Serien von Versuchen, welche + 40,6 und + $41,0^0$ ergaben). Es zeigt in dieser Lösung keine Wirkung auf Lackmuspapier.

Das Concusconin schmilzt bei etwa 144^0; bei erhöhter Temperatur wird es allmählich wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male bei 206 bis 208^0. Dieser doppelte Schmelzpunkt ist dadurch veranlafst, dafs im ersteren Falle das wasserhaltige, im andern das wasserfreie Alkaloïd vorliegt. Uebrigens färbt es sich bei 140 bis 150^0 dunkelbraun und verwandelt sich zum geringeren Theil in *amorphes Concusconin.* Verwandelt man das geschmolzene Alkaloïd in das neutrale Sulfat, so läfst sich jetzt leicht bemessen, wie weit diese Umwandlung vorgeschritten ist, in dem das neutrale Sulfat des amorphen Concusconins leicht löslich in Alkohol ist und daher ohne Schwierigkeit für sich erhalten werden kann. Das aus dieser Lösung erhaltene Umwandlungsproduct ist dunkelbraun, löst sich in Essigsäure mit dunkelbrauner Farbe und wird daraus durch Ammoniak in dunkelbraunen amorphen, leicht schmelzbaren Flocken niedergeschlagen. Eine ähnliche, wenn nicht die gleiche Umlagerung des Alkaloïds findet statt, wenn man dessen Lösung in Chloroform sich selbst überläfst; schon nach wenigen Minuten färbt sich diese Lösung rothbraun, indem sich eine gewisse Menge einer amorphen Substanz bildet.

In überschüssigem Essigsäureanhydrid löst sich das Concusconin beim Erwärmen allmählich auf, ohne indefs Acetyl gegen Wasserstoff einzutauschen; es scheint daher kein Hydroxyl zu enthalten.

In concentrirter Salpetersäure backt es zu einer dunkelgrünen Masse zusammen, welche beim Erwärmen schmilzt, während sich rothe Dämpfe entwickeln. Bringt man zur Lösung des Alkaloïds in Essig- oder Salzsäure etwas concentrirte Salpetersäure, so färbt sich diese Lösung prächtig dunkelgrün. Diese Reaction ist allen Alkaloïden der Gruppe A eigenthümlich und läfst sich, beiläufig bemerkt, mit Vortheil zur Auffindung dieser Substanzen in anderen Materialien als in der obigen Rinde verwenden.

Ferner löst concentrirte Schwefelsäure das Alkaloïd mit blaugrüner Farbe, welche beim Erwärmen olivengrün wird. Bei Anwendung molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure wird erstere Färbung etwas intensiver. Mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt es eine anfänglich tief dunkelrothbraun gefärbte Lösung, welche jedoch bald intensiv dunkelgrün wird.

Das Concusconin für sich ist geschmacklos, dagegen schmecken seine Auflösungen in Säuren bitter.

Mit den Säuren bildet es Salze, die sich mit wenigen Ausnahmen aus ihren Lösungen gallertartig abscheiden. Ihre heifsen wässerigen Lösungen geben mit Ammoniak, Natronlauge oder Soda flockige, bald krystallinisch werdende Niederschläge des reinen Alkaloïds, das im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Salzsaures Concusconin. — In heifser verdünnter Salzsäure löst sich die Base leicht auf und gesteht dann diese Lösung beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte. In derselben Form wird es auch aus Alkohol erhalten.

Die schwach erwärmte verdünnte Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid einen voluminösen gelben flockigen Niederschlag des *Chloroplatinats*, der bald dicht und anscheinend krystallinisch wird.

I. 0,3388 g lufttr. gaben bei 110° 0,0245 H_2O und beim Verbrennen 0,0535 Pt.

II. 0,5747 g lufttr. gaben bei 110° 0,0389 H_2O und beim Verbrennen 0,0873 Pt.

	Berechnet für $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2, PtCl_6H_2 + 5H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	15,14	15,79	15,17
H_2O	6,99	7,26	6,77.

Essigsaures Salz. — In verdünnter heifser Essigsäure löst sich die Base sehr leicht auf und die Lösung gesteht beim Erkalten zu einer zitternder Gallerte. Ist die Lösung sehr verdünnt, so wird dieselbe beim Erkalten nur zähflüssig, schleimig, genau so wie die entsprechende Cusconinlösung.

Jodwasserstoffsaures Concusconin. — Die wässerige Lösung des Acetats giebt mit Jodkaliumsolution sofort eine gelatinöse Fällung des Jodhydrats, das sich leicht in heifsem Wasser und Alkohol löst und sich aus diesen Lösungen wieder gallertartig abscheidet.

Neutrales Oxalat. — Beim Vermischen von Oxalsäure (1 Mol.-Gew.) mit der in heifsem Alkohol gelösten Base (2 Mol.-Gew.) wird sofort das neutrale Oxalat erhalten, das sich als Gallerte abscheidet und nach dem Trocknen an der Luft eine hornartige Masse darstellt, die in Wasser gebracht etwas aufquillt.

0,4625 g bei 120° getr. gaben 0,076 SO_4Ca.

	Berechnet für $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2, C_2O_4H_2$	Gefunden
C_2O_3	8,20	8,69

Neutrales Sulfat. — Concusconin (2 Mol.-Gew.) wird in kochendem Alkohol gelöst und dazu Schwefelsäure (1 Mol.-Gew.), mit etwas Alkohol vermischt, gebracht. Es scheidet sich sofort das neutrale Sulfat in kleinen weifsen Prismen ab, die in kaltem Wasser und Alkohol nahezu unlöslich, in heifsem Wasser und heifsem Alkohol schwer löslich sind.

0,4782 g lufttr. verloren nicht an Gewicht bei 120° und lieferten 0,125 SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2, SO_4H_2$	Gefunden
SO_3	9,02	8,98.

Saures Sulfat. — Bringt man zur heifsen alkoholischen Lösung des Concusconins Schwefelsäure zu gleichen Moleculargewichten, so erstarrt alsbald die Lösung zu einer gallertartigen Masse, die beim Austrocknen an der Luft hornartig wird und sich beim Erhitzen auf 100° intensiv stahlgrün färbt, indem das Alkaloïd zum Theil verändert wird. Das saure Sulfat löst sich auch sehr leicht in kochendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder gallertartig ab.

Verhalten des Concusconins zu Jodmethyl.

Die Auflösung des Alkaloïds in Holz- oder Weingeist, mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Jodmethyl vermischt, gesteht beim ruhigen Stehen im Verlauf von 24 Stunden zu einer klaren durchsichtigen Gallerte, in der sich allmählich weifse Pünktchen bilden. Erwärmt man jetzt die Masse, so scheidet sich sofort ein weifses krystallinisches Pulver ab, das sogleich abzufiltriren ist. Das Filtrat gesteht dann beim Erkalten wieder zu einer Gallerte, an welcher selbst nach längerem Stehen die eben erwähnte Erscheinung nicht mehr bemerkt wird. Beide Substanzen sind Jodide und bilden sich in anscheinend gleich grofser Menge. Ich werde das schwerlösliche Jodid und seine Derivate im Nachstehenden unter der Rubrik *α-Verbindungen,* die anderen unter *β-Verbindungen* zusammenfassen.

α-Verbindungen.

Das *Jodid* ist ein weifses krystallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus sechsseitigen von Domen begrenzten Prismen bestehend darstellt. Es löst sich kaum in

kaltem und heifsem Alkohol, mäfsig in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in derben kurzen Prismen. Seine wässerige Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge getrübt, indem sich das unveränderte Jodid abscheidet. Es enthält kein Krystallwasser.

0,3233 g bei 120° getr. gaben 0,1408 AgJ.

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4$, CH_3J	Gefunden
J	23,69	23,60.

Das *Chlorid* entsteht bei der Behandlung des Jodids mit Chlorsilber in heifser wässeriger Lösung. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung in mäfsiger Wärme krystallisirt endlich das Chlorid in mikroskopischen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Dagegen wird nur ein amorpher Rückstand erhalten, wenn die Lösung rasch in der Wärme abdampft.

0,266 g des in letzter Weise erhaltenen und bei 110° getrockneten Chlorids gaben 0,0865 AgCl.

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4$, CH_3Cl	Gefunden
Cl	7,98	8,04.

Das *Platinsalz* wird beim Vermischen der wässerigen Lösung des Chlorids mit Platinsolution als ein gelblich rother flockiger amorpher Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser unlöslich ist.

0,3298 g lufttr. gaben bei 110° 0,0196 H_2O und beim Verbrennen 0,0509 Pt.

	Berechnet für $(C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3)_2, PtCl_6 + 4\,H_2O$	Gefunden
Pt	15,02	15,43
H_2O	5,54	5,94.

Das *Goldsalz*, in analoger Art wie das Platinsalz erhalten, ist ein schmutziggelber flockiger Niederschlag, der bald Gold abscheidet.

Das *Sulfat* wurde durch Wechselzersetzung des Jodids mit Silbersulfat in wässeriger Lösung erhalten. Beim Ver-

dunsten dieser Lösung hinterbleibt es als ein amorpher Rückstand, der sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst und bei $p = 3,764$ (wasserfrei) und $t = 15^0$ in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = +73^0$ zeigt. Es ist nach $(C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3)_2, SO_4$ zusammengesetzt.

0,214 g bei 120⁰ getr. gaben 0,0516 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	8,75	8,27.

Die wässerige Lösung des Sulfats giebt auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag, mit Natronlauge harzige Fällung, die sich beim Erwärmen zum Theil wieder löst. Beim Erkalten erstarrt dann das Ungelöste allmählich krystallinisch, während sich aus der Lösung kleine Krystalle abscheiden. Irgend welche Zersetzung des Sulfats findet nicht statt; dem entsprechend sind jene Krystalle, welche sich aus der Lösung abscheiden, nichts anderes als Concusconinmethylsulfat.

Das *Hydroxyd* wird aus dem Sulfat durch Zumischen von äquivalenten Mengen Barytwasser erhalten. Beim Verdunsten dieser Lösung im Exsiccator krystallisirt es in prächtigen glasglänzenden Würfeln. Es löst sich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in Würfeln, auch löst es sich leicht in Alkohol, nicht dagegen in Aether. Diese Lösungen reagiren neutral und geben weder mit Eisenchlorid noch mit Kupfersulfat Fällungen. Es ist anfänglich geschmacklos; erst später macht sich ein schwach bitterer Geschmack bemerkbar. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich fast farblos auf; später wird aber diese Lösung intensiv grün.

Das Hydroxyd enthält Krystallwasser, das bei 110⁰ weggeht; alsdann schmilzt es bei 202⁰.

0,2842 g bei 110⁰ getr. gaben 0,7135 CO_2 und 0,1835 H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3 . OH$	Gefunden
C	67,61	67,75
H	7,04	7,09.

Von dem lufttrockenen Hydroxyd gaben ferner 0,2793 g bei 110° 0,0478 g H_2O, so dafs dasselbe nach $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $CH_3.OH + 5H_2O$ (ber. für H_2O 17,47 pC., gef. 17,12 pC.) zusammengesetzt ist.

β-Verbindungen.

Das *Jodid* ist, wie oben angegeben, gallertartig und trocknet an der Luft zu einer hornartigen Masse aus. Es löst sich in kochendem Wasser etwas auf und scheidet sich daraus wieder gallertartig aus. In Alkohol löst es sich leicht.

0,213 g bei 120° getr. gaben 0,0915 H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4$, CH_3J	Gefunden
J	23,69	23,17.

Das *Chlorid* wird bei der Behandlung des Jodids in heifser wässeriger Lösung mit Chlorsilber erhalten und bleibt beim Verdunsten dieser Lösung amorph zurück; es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Salzsäure.

0,2905 g bei 120° getr. gaben 0,0915 AgCl.

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4$, CH_3Cl	Gefunden
Cl	7,98	7,79.

Das *Platinsalz* ist ein röthlich gelber flockiger amorpher Niederschlag, in kaltem Wasser unlöslich.

0,3361 g lufttr. gaben bei 110° 0,0233 H_2O und beim Verbrennen 0,0509 Pt.

	Berechnet für $(C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3)_2$, $PtCl_6 + 5H_2O$	Gefunden
Pt	14,82	15,14
H_2O	6,83	6,93.

Das *Sulfat* wurde durch Wechselzersetzung von Jodid und Silbersulfat in wässeriger Lösung gewonnen. Diese Lösung hinterläfst das Sulfat beim Verdunsten als eine braune amorphe Masse, welche nach dem vollständigen Austrocknen beim Zerreiben ein hellbraunes Pulver giebt, das sich leicht in Wasser löst und in dieser Lösung (bei p = 2) anschei-

nend keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübt. Natronlauge erzeugt in fraglicher Lösung eine harzige Fällung des Sulfats, das sich beim Erwärmen etwas auflöst und dann beim Erkalten wieder amorph abscheidet. Das bei 120° getrocknete Salz hat die erwartete Zusammensetzung $(C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3)_2, SO_4$.

0,275 g bei 120° getr. gaben 0,0690 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	8,75	8,61.

Das *Hydroxyd* endlich wird am besten aus dem Sulfat durch Vermischen desselben mit äquivalenten Mengen Barytwasser in der Wärme erhalten. Die im Exsiccator verdunstete Lösung hinterläfst das Hydroxyd als eine braune, leicht zerreibbare Masse, welche im Exsiccator völlig ausgetrocknet nach $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3.OH + 2^1/_2 H_2O$ zusammengesetzt ist.

I. 0,2574 g bei 120 bis 125° getr. gaben 0,6385 CO_2 und 0,164 H_2O.
II. 0,263 g „ „ „ „ „ „ 0,6485 „ „ 0,166 „

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3.OH$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	67,61	67,65	67,24
H	7,04	7,07	7,01.

0,290 g im Exsiccator getr. gaben bei 120 bis 125° 0,027 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
$2^1/_2 H_2O$	9,55	9,31

Das Hydroxyd löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, reagirt kaum merklich basisch und fällt nicht die Metalloxyde aus ihren Lösungen; auch nimmt es an der Luft keine Kohlensäure auf. Seine wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure harzige Fällung des Chlorhydrats.

Zu concentrirter Schwefelsäure verhält es sich ferner genau so wie das α-Hydroxyd.

IV. *Chairamin.*

Das Chairamin, nach *χαίρω*, ich freue mich (weil mir die Abscheidung des Alkaloïds erst nach vieler Mühe gelang),

benannt, wird wie oben angegeben in Verbindung mit Salzsäure erhalten. Dieses Salz wird in verdünntem kochendem Alkohol gelöst und dazu Ammoniak gebracht. Sofort scheidet sich in Krystallen das Chairamin aus, welches durch Umkrystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol gereinigt wird.

Das Chairamin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zarten weifsen Nadeln, aus starkem Alkohol in derben farblosen Prismen, welche 1 Mol. H_2O enthalten und dann gegen 140°, wasserfrei aber erst bei 233° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Chloroform und krystallisirt aus ersterer Lösung beim Verdunsten in zarten Prismen, aus letzterer in dickeren Prismen. Indefs färbt sich die Chloroformlösung gleichzeitig gelb. Von 97 pC. Alkohol bedarf 1 Th. Alkaloïd bei 11° 540 Th. zur Lösung. Die alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichts stark nach rechts ($[\alpha]_D$ etwa + 100°), jedoch war wegen der geringen Löslichkeit der Base in Alkohol eine genaue Bestimmung des betreffenden Drehungsvermögens unmöglich.

Es reagirt in alkoholischer Lösung nicht auf Lackmuspapier, bildet aber gleichwohl mit den Säuren gut charakterisirte Salze.

In reiner wie in molybdänsäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos; später wird aber die betreffende Lösung intensiv dunkelgrün. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$.

I. 0,2297 g lufttr. gaben 0,556 CO_2 und 0,146 H_2O.
   0,2910 g „ „ 0,020492 N.
   0,2242 g „ „ bei 140° 0,0095 H_2O.
II. 0,2155 g „ „ „ „ 0,0103 „
III. 0,2052 g bei 140° getrocknete Substanz gaben 0,5185 CO_2 und 0,126 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	66,00	66,01	—
H	7,00	7,06	—
N	7,00	7,04	—
H_2O	4,50	4,23	4,77
	$C_{22}H_{26}N_2O_4$	III.	
C	69,10	68,91	
H	6,80	6,82.	

Das Chairamin löst sich ziemlich leicht in verdünnter Essigsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung in weifsen bald krystallinisch werdenden Flocken niedergeschlagen, welche unlöslich im Ueberschufs des Fällungsmittels sind. Von seinen Salzen wurden die folgenden näher untersucht.

Salzsaures Chairamin. — Dasselbe krystallisirt in zarten farblosen Nadeln, welche sich spärlich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kochendem Wasser und in Alkohol lösen und unlöslich in verdünnter Salzsäure sind.

0,2355 g lufttr. gaben bei 120° 0,0105 H_2O und 0,0705 AgCl.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4$, $HCl + H_2O$	Gefunden
Cl	8,13	8,25
H_2O	4,12	4,45.

Das *Platinsalz* wird durch Fällen der heifsen wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid erhalten. Es bildet zarte gelbe Nadeln, welche sich nicht in Wasser und Alkohol lösen.

0,229 g lufttr. gaben bei 110° 0,007 H_2O und beim Verbrennen 0,037 Pt.

	Berechnet für $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2$, $PtCl_6H_2 + 2\ H_2O$	Gefunden
Pt	16,11	16,15
H_2O	2,98	3,05.

Neutrales schwefelsaures Chairamin. — 2 Mol.-Gew. Alkaloïd werden in heifser alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. SO_4H_2 vermischt; alsbald scheidet sich das Sulfat in

farblosen zarten concentrisch gruppirten Nadeln aus, welche sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol lösen.

I. 0,305 g lufttr. gaben bei 120° 0,0415 H_2O und dann 0,0703 SO_4Ba.

II. 0,1825 g lufttr. gaben bei 120° 0,0257 H_2O.

	Berechnet für $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2 . SO_4H_2 + 8\ H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
SO_3	7,95	7,91	—
H_2O	14,31	13,60	14,08.

Sulfocyanwasserstoffsaures Chairamin wird beim Vermischen der heifsen wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Rhodankaliumsolution als ein weifser aus zarten Nadeln bestehender Niederschlag erhalten, der unlöslich in kaltem Wasser ist.

V. *Conchairamin.*

Dasselbe resultirt bei dem oben angeführten Gang der Analyse als rhodanwasserstoffsaures Salz; dieses wird zunächst einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, um es von den etwa anhaftenden amorphen Verbindungen zu befreien, sodann mit verdünnter Natronlauge zersetzt und das sich ausscheidende Alkaloïd durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zufügen von etwas Knochenkohle vollständig rein erhalten. Es wird in solcher Weise in farblosen derben glänzenden Prismen gewonnen, welche jedoch nicht die Base selbst sind, sondern eine Verbindung derselben mit Alkohol und Wasser zu gleichen Moleculen. Erst bei etwa 115° wird die Base für sich erhalten, indefs braun gefärbt, indem sich ein kleiner Theil derselben in *amorphes Conchairamin* verwandelt, das die gleiche procentische Zusammensetzung zu haben scheint wie das krystallisirbare, wenigstens konnte beim längeren Schmelzen desselben keine Gewichtsdifferenz constatirt werden.

Zur Analyse des Conchairamins diente sowohl die lufttrockene krystallisirte Substanz, wie die bei 120° geschmolzene.

I. 0,3573 g lufttr. gaben 0,842 CO_2 und 0,2405 H_2O.
II. 0,3610 g „ „ 0,851 „ „ 0,2495 „
0,5150 g „ „ 0,031906 N.
III. 0,3095 g „ „ bei 120° 0,0450 Alkohol und Wasser.
IV. 0,2645 g bei 120° getr. gaben 0,6695 CO_2 und 0,1635 H_2O.

Hieraus ergiebt sich für das aus Alkohol krystallisirte Conchairamin die Formel $C_{24}H_{34}N_2O_6 = C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$, für das alkohol- und wasserfreie $C_{22}H_{26}N_2O_4$.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$	Gefunden I.	II.	III.
C	64,28	64,26	64,22	—
H	7,58	7,72	7,67	—
N	6,27	—	6,19	—
$C_2H_6O + H_2O$	14,35	—	—	14,54
	$C_{22}H_{26}N_2O_4$		IV.	
C	69,10		69,08	
H	6,80		6,86.	

Wird das Conchairamin bei 100° vom Alkohol befreit, dann in Essigsäure gelöst und diese Lösung mit Ammoniak niedergeschlagen, so resultirt es jetzt in weifsen krystallinischen Flocken, welche lufttrocken nach der Formel $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$ zusammengesetzt sind.

0,2995 g lufttrockene Substanz gaben bei 115° 0,016 H_2O ab (ber. 4,5 pC., gef. 5,34 pC. H_2O).

Das Conchairamin ist meines Wissens das erste Alkaloïd, bei welchem gleichzeitig ein Gehalt von Krystallwasser und Krystallalkohol beobachtet wurde. Da zudem der Krystallalkohol und das Krystallwasser nach und nach bei verschiedenen Temperaturen entweicht, so zeigt es dem entsprechend drei Schmelzpunkte, nämlich 82 bis 86° für die complete Verbindung, 108 bis 110° für das Hydrat und etwa 120° für das alkohol- und wasserfreie Alkaloïd. Wenn man also das aus Alkohol krystallisirte Alkaloïd langsam bis auf 125° er-

hitzt, so schmilzt es zunächst bei 82 bis 86°, dann wird die Masse wieder fest, um bei 108 bis 110° von neuem zu schmelzen; sodann wird die Masse abermals fest und schmilzt bei etwa 120° zum drittenmal.

Das Conchairamin löst sich leicht in heifsem Alkohol, in Aether und Chloroform, wenig in kaltem Alkohol. Seine Auflösung in 97 vpc. Alkohol reagirt kaum basisch und zeigt bei $p = 2$ (bezogen auf alkohol- und wasserfreie Substanz) und $t = 15$ $[\alpha]_D = + 68{,}4°$.

Das Alkoholat löst sich in reiner, wie in molybdänsäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe, welche aber bald intensiv dunkelgrün wird. Mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure färbt es sich erst rothbraun, dann dunkelgrün, mit Ueberchlorsäure beim Kochen röthlichgelb.

Das Conchairamin wird aus seinen Auflösungen in verdünnten Säuren durch Ammoniak, Natronlauge, Sodalösung in weifsen krystallinisch werdenden Flocken gefällt, welche sich im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht lösen. Es bildet mit den Säuren meist hübsch krystallisirende Salze, von welchen die folgenden hier angeführt werden mögen.

Salzsaures Conchairamin krystallisirt aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung in langgestreckten, schiffartig gekrümmten glasglänzenden Blättchen, welche sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser und fast gar nicht in verdünnter Salzsäure lösen.

I. 0,252 g lufttrocken gaben bei 120° 0,0195 H_2O.
II. 0,2984 g „ „ „ „ 0,0237 „
III. 0,5557 g bei 120° getr. gaben 0,1825 AgCl.
0,2747 g „ „ „ „ 0,6312 CO_2 und 0,170 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4, HCl + 2 H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	7,92	7,73	7,94.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4$, HCl	Gefunden III.
Cl	8,48	8,12
C	63,08	62,66
H	6,45	6,87.

Das *Platinsalz* resultirt beim Vermischen der schwach-erwärmten wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid als dunkelgelber flockiger Niederschlag, der fast unlöslich in kaltem Wasser ist.

I. 0,5629 g lufttr. gaben bei 120° 0,0407 H_2O und beim Verbrennen 0,0865 Pt.

II. 0,345 g lufttr. gaben bei 120° 0,024 H_2O und beim Verbrennen 0,0545 Pt.

	Berechnet für $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2, PtCl_6H_2 + 5H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	15,50	15,36	15,79
H_2O	7,12	7,20	6,95.

Jodwasserstoffsaures Conchairamin. — Beim Vermischen der heifsen wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Jodkaliumsolution wird das Jodhydrat erhalten, welches sich beim Erkalten der Lösung in farblosen Nadeln abscheidet, die sich sehr wenig in kaltem Wasser lösen und unlöslich in Kochsalz- und Jodkaliumsolution sind.

0,4165 g lufttr. gaben bei 120° 0,0145 H_2O.

0,3835 g „ „ 0,1695 AgJ.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4$, HJ + H_2O	Gefunden
J	24,05	23,87
H_2O	3,40	3,48.

Sulfocyanwasserstoffsaures Conchairamin bildet sich beim Vermischen der heifsen wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Rhodankaliumsolution. Nach vorheriger milchiger Trübung scheidet die erkaltende Lösung das Salz in farblosen Nadeln ab, welche sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser lösen.

0,525 g lufttr. gaben bei 100° 0,0175 H_2O und beim Verbrennen 0,047677 N.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4$, CNSH + H_2O	Gefunden
N	9,14	9,11
H_2O	3,92	3,33.

Neutrales schwefelsaures Conchairamin wird am besten erhalten, indem man verdünnte Schwefelsäure in der Wärme mit der Base sättigt; dann scheiden sich aus der Lösung beim Erkalten prächtige lange glasglänzende Prismen des Sulfats ab, die sich ziemlich leicht in kochendem Wasser lösen.

I. 0,3573 g verloren bei 120° 0,0565 H_2O und gaben 0,0855 SO_4Ba.
II. 0,320 g " " " 0,0510 H_2O.

	Berechnet für $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2$, SO_4H_2 + 9 H_2O	Gefunden I.	Gefunden II.
SO_3	7,83	8,19	—
H_2O	15,82	15,75	15,93.

Salpetersaures Conchairamin. — Wird die erwärmte wässerige Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Conchairamins mit etwas verdünnter Salpetersäure vermischt, so scheidet sich beim Erkalten derselben das salpetersaure Conchairamin in prächtigen atlasglänzenden Blättchen und Nadeln ab, welche sich sehr schwer in Wasser lösen.

Verhalten des Conchairamins zu Jodmethyl.

Wird die alkoholische Lösung der Base mit etwas mehr als der aquivalenten Menge Jodmethyl vermischt und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so scheiden sich aus derselben nach einigen Stunden derbe farblose Krystalle von Conchairaminmethyljodid ab; erwärmt man dagegen die Lösung, so färbt sich dieselbe gelb und nun erhält man das Jodid in schwach gelblich gefärbten Krystallen, welche an der Luft orangeroth werden. Letztere Krystalle lösten sich wie die ersteren farblos in heifsem Alkohol, aus welchem jetzt nur farblose Krystalle wieder erhalten werden.

Aufser der Farbe und dem Wassergehalt war sonst kein Unterschied an der in verschiedener Weise erhaltenen Substanz bemerkbar.

I. *Rothe Krystalle :*

0,370 g lufttr. verloren bei 120° 0,018 H_2O und gaben 0,1575 AgJ.

II. *Farblose Krystalle :*

0,264 g lufttr. verloren bei 120° 0,024 H_2O und gaben 0,105 AgJ.

	Berechnet für	
	I. $C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3J + H_2O$	II. $C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3J + 3 H_2O$
J	23,37	21,97
H_2O	3,31	9,34

	Gefunden	
	I.	II.
J	23,00	21,49
H_2O	3,55	9,09.

Das *Chlorid* wird aus dem Jodid durch Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit Chlorsilber erhalten. Es krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in grofsen farblosen Rhomboëdern, welche sich leicht in Alkohol und Wasser lösen. Letztere Lösung wird durch Natronlauge getrübt und bei einiger Concentration harzig gefällt, indem das unveränderte Chlorid sich ausscheidet. Beim Kochen der alkalischen Lösung löst sich zwar von dem gefällten Chlorid etwas auf, jedoch findet keine Zersetzung desselben statt.

I. 0,2616 g lufttr. verloren bei 125° 0,0193 H_2O und gaben 0,5635 CO_2 und 0,1505 H_2O.

II. 0,263 g lufttr. verloren bei 125° 0,0275 H_2O und gaben 0,110 AgCl.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3Cl + 2 H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	58,91	58,74	—
H	6,18	6,06	—
Cl	7,55	—	7,48
H_2O	7,68	7,37	7,57.

Das *Platinsalz* wird beim Vermischen der heifsen wässerigen Lösung des Chlorids mit Platinsolution in hübschen

orangefarbenen Nadeln erhalten, welche unlöslich in kaltem Wasser sind. Das Salz enthält Krystallwasser, welches schon beim längeren Verweilen des Salzes im Exsiccator vollständig entweicht. Bei 100° färbt sich das Salz grünlich und erleidet dann bis auf 120° erhitzt einen weiteren Verlust, welcher durch Chlormethyl bedingt zu sein scheint. Im Ganzen betrug der Verlust, welchen das Salz beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator bis zu 120° zeigt, 11,85 bis 13,31 pC.

Zu den nachstehenden Analysen diente nur die lufttrockene Substanz.

I. 0,1590 g gaben beim Verbrennen 0,027 Pt.
II. 0,3403 g „ „ „ 0,0575 Pt.
III. 0,2228 g „ „ „ 0,0375 „
IV. 0,5310 g verloren im Exsiccator 0,0605 und gaben 0,0895 Pt.
V. 0,4253 g „ „ „ 0,0480 „ „ 0,0748 „
VI. 0,4145 g „ „ „ 0,0435 „ „ 0,294 AgCl.
VII. 0,2987 g gaben 0,398 CO_2, 0,146 H_2O und 0,0522 Pt.

Aus diesen Resultaten läfst sich nun eine einfache Formel für das fragliche Salz nicht ableiten; am besten stimmen dieselben noch zu $\left.\begin{matrix}(C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3Cl)_3\\ HCl\end{matrix}\right\} + 2\,PtCl_4 + 14\,H_2O$

$= (C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3)_2, PtCl_6 + C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3, PtCl_6H + 14\,H_2O$.

Es würde dann dieses Salz eine Verbindung des neutralen und sauren Chloroplatinats zu gleichen Moleculen sein.

	Berechnet	Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	36,63	—	—	—	—	—	—	36,51
H	5,13	—	—	—	—	—	—	5,41
Pt	17,25	16,98	16,89	16,83	16,85	17,58	—	17,52
Cl	18,89	—	—	—	—	—	17,49	—
H_2O	11,16	—	—	—	11,37	11,28	10,49	—

Kocht man das Chlorid mit mäfsig verdünnter Salzsäure, so entweicht Chlormethyl und man erhält dann auf Zusatz von Platinsalz ein Gemisch von obigem Salz und Conchai-

raminchloroplatinat. Ein ähnliches Gemisch entsteht auch, wenn man obiges Salz nur auf wenige Augenblicke mit Salzsäure erwärmt.

Salpetersaures Conchairaminmethyl krystallisirt aus heifsem Wasser in atlasglänzenden farblosen Blättchen, welche sich erheblich in kochendem Wasser lösen, wenig dagegen in kaltem Wasser. Es enthält *kein Krystallwasser.*

Conchairaminmethylhydroxyd endlich wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung des Chlorids in der Wärme mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt. Beim Verdunsten dieser Lösung im Exsiccator hinterbleibt dann das Hydroxyd als ein bräunlicher amorpher, bitter schmeckender Rückstand, welcher sich in kaltem und heifsem Wasser leicht löst, nicht in Aether. Seine wässerige Lösung reagirt zwar deutlich alkalisch, doch fällt sie weder aus Kupfersulfat noch aus Eisenchlorid die betreffenden Metalloxyde.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich allmählich mit blaugrüner Farbe, welche indefs später gelbbraun wird. In concentrirter Salzsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe auf; Wasser erzeugt in dieser Lösung eine Fällung von Conchairaminmethylchlorid, das anfänglich harzig ist, sich aber später in hübsche Krystalle umsetzt. Auch aus der darüber stehenden Lösung scheiden sich im Verlauf einiger Stunden würfelförmige Krystalle des Chlorids ab.

Beim Vermischen der wässerigen Lösung des Hydroxyds mit Platinchloridlösung entsteht ein gelber amorpher flockiger Niederschlag, welcher, nachdem er lufttrocken geworden ist, gut bei 100° getrocknet werden kann. Derselbe enthielt 10,5 pC. H_2O und 13,1 pC. Pt.

VI. *Chairamidin.*

Das Chairamidin wird, wie oben angegeben, als Sulfat gleichzeitig mit Conchairamidinsulfat erhalten. Wird dieses

Gemisch in kochendem Wasser gelöst, so gesteht die Lösung beim Erkalten zunächst gelatinös; dann aber durchsetzen diese Masse mehr und mehr zarte, an Mycolienfäden erinnernde Krystalle. Nach einigen Tagen ist in der Regel die Krystallisation beendet. Wird jetzt das Gemisch auf 40° erwärmt, bis sich alles Gelatinöse gelöst hat und nun die Lösung rasch abgesaugt, so erzielt man eine ziemlich gute Trennung des Chairamidinsulfats von dem noch in der Hauptsache ungelösten Conchairamidinsulfat. Beim Erkalten gesteht die Lösung wieder gelatinös. Sammelt man nach etwa 24 Stunden das ausgeschiedene Sulfat, so bleiben jetzt die etwa noch vorhandenen Antheile von Conchairamidinsulfat vorzugsweise in der Mutterlauge, so dafs eine Wiederholung dieser Procedur schon genügt, um ganz reines Chairamidinsulfat zu erhalten. Dasselbe wird dann in heifsem Wasser gelöst und aus dieser Lösung mittelst Ammoniak das Alkaloïd präcipitirt.

Das lufttrockene Chairamidin ist ein amorphes weifses Pulver, welches sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, nicht in Wasser löst. Seine alkoholische Lösung reagirt neutral und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes sehr schwach nach rechts. Bei $p = 3$ (wasserfrei), $t = 15^0$ und 97 vpc. Alkohol als Lösungsmittel wurde $(\alpha)_D = + 7{,}3^0$ gefunden.

Das Chairamidin enthält 1 Mol. H_2O, welches bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator vollständig entweicht; alsdann schmilzt das Alkaloïd bei 126 bis 128° zu einer dunklen Masse. 0,2865 g lufttrockene Substanz gaben beim Trocknen im Exsiccator und dann noch bei 125 bis 130° (wobei jedoch ein minimaler Verlust stattfand) insgesammt 0,0155 H_2O ab. Da nun das wasserfreie Alkaloïd nach $C_{22}H_{26}N_2O_4$ zusammengesetzt ist, so ergiebt sich hieraus die Formel des Hydrats zu $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$, welche 4,50 pC. H_2O verlangt (gef.

5,41 pC.). Bei der Analyse des wasserfreien Alkaloïds wurde ferner erhalten :

I. 0,242 g bei 120° getr. gaben 0,6132 CO_2 und 0,151 H_2O.
0,4078 g „ „ „ „ 0,030065 N.

II. 0,272 g bei 125° getr. gaben 0,6845 CO_2 und 0,1645 H_2O.

	Berechnet für $C_{42}H_{26}N_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	69,11	69,10	69,13
H	6,80	6,93	6,77
N	7,33	7,37	—

Das Chairamidin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, später wird jedoch diese Lösung dunkelgrün. In concentrirter Salpetersäure backt es zu einer dunkelgrünen Masse zusammen. In verdünnter schwach erwärmter Essigsäure löst es sich leicht und wird daraus durch Ammoniak, Aetzlauge und Soda in weifsen amorphen Flocken gefällt, welche unlöslich im Ueberschufs des Fällungsmittels sind. Digerirt man die essigsaure Lösung des Chairamidins mit Thierkohle, so nimmt diese fast vollständig das Alkaloïd auf, so dafs der Gebrauch dieses Entfärbungsmittels bei vorliegendem Alkaloïd möglichst zu umgehen ist*).

Wird die erwärmte Auflösung des Alkaloïds in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid vermischt, so scheidet sich das betreffende *Platinsalz* in gelben amorphen Flocken ab, welche fast unlöslich in Wasser sind.

I. 0,2133 g lufttr. verloren bei 120° 0,0141 g und gaben 0,0325 Pt.
II. 0,2085 g „ „ „ „ 0,0148 g „ „ 0,0314 „
III. 0,4338 g „ „ „ „ 0,0305 g „ „ 0,6735 CO_2 und 0,1715 H_2O.

---

*) Die Anwendung von Thierkohle zum Entfärben der Alkaloïde A. hat immer einen nicht unbedeutenden Verlust dieser Alkaloïde, namentlich der amorphen oder schwierig krystallisirenden, zur Folge.

	Berechnet für $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2, PtCl_6H_2 + 5H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
Pt	15,42	15,23	15,06	—
H_2O	7,12	6,61	7,09	7,03
C	41,77	—	—	42,34
H	4,27	—	—	4,39.

Von den übrigen Salzen des Chairamidins möge heute nur das *neutrale Sulfat,* das *Chlorhydrat* und *Acetat* erwähnt werden; davon bilden die beiden ersteren Salze gallertartige Massen, die sich leicht in warmem Wasser, wenig in kaltem Wasser lösen, während das Acetat eine schleimige Masse vorstellt, die sich beim Erwärmen verflüssigt. Waren diese Massen, wie sie aus Wasser erhalten, an der Luft ausgetrocknet, so färben sich dieselben gelb und werden hornartig.

VII. *Conchairamidin.*

Wie aus Vorstehendem ersichtlich ist, so scheidet sich das Conchairamidinsulfat erst nach dem Chairamidinsulfat aus der wässerigen Lösung ab. Dies ist aber nur der Fall, wenn die Substanz noch nicht ganz rein ist. In dem Mafse als das Conchairamidinsulfat durch wiederholte Digestion mit wenig Wasser von 40° reiner wird, tritt mehr und mehr der entgegengesetzte Fall ein, so dafs sich endlich das Sulfat einfach durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von den geringsten Mengen des anderen Sulfats trennen läfst. Es bildet dann zarte weifse Nadeln, die in heifsem Wasser gelöst auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak das Alkaloïd in weifsen bald krystallinisch werdenden Flocken liefern.

Das Conchairamidin enthält Krystallwasser, welches bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator entweicht.

I. 1,8325 g lufttrocken verloren im Exsiccator 0,0795 H_2O.

II. 0,1588 g „ „ anfänglich im Exsiccator getrocknet, dann bei 120° geschmolzen 0,0078 H_2O.

III. 0,2598 g bei 125° getr. gaben 0,6555 CO_2 und 0,1625 H_2O.
0,4465 g „ „ „ „ 0,032354 N.

Das Conchairamidin hat somit genau dieselbe Zusammensetzung wie das Chairamidin, Chairamin und das aus wässeriger Lösung erhaltene Conchairamin, nämlich $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	4,50	4,34	4,90
	$C_{22}H_{26}N_2O_4$	III.	
C	69,11	68,81	
H	6,80	6,94	
N	7,32	7,23.	

Das im Exsiccator getrocknete und daher wasserfreie Conchairamidin sintert bei 102° etwas zusammen, schmilzt aber erst bei 114 bis 115°. Es löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton und wird aus der alkoholischen Lösung, wenn dieselbe recht langsam verdunstet, bisweilen in zarten weifsen Nadeln erhalten, meist aber in Oeltröpfchen, die erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarren. Es lenkt in seiner alkoholischen Lösung die Ebene des polarisirten Lichts nach links ab und zwar ist $(\alpha)_D = -60,0^0$, wenn als Lösungsmittel 97 vpc. Alkohol diente und $p = 3$ (wasserfrei) und $t = 15^0$ ist.

Das Conchairamidin reagirt in seiner alkoholischen Lösung neutral. In reiner, wie molybdänsäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv dunkelgrüner Farbe auf; mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure färbt es sich erst braun, dann wird die Lösung dunkelgrün.

Das Conchairamidin löst sich leicht in Essigsäure und anderen verdünnten Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, und wird aus diesen Lösungen durch Ammoniak, Natronlauge, Soda und Barytwasser in Flocken niedergeschlagen. Mit den Säuren bildet es zum Theil ganz vorzüglich krystallisirende Salze, von welchen ich die folgenden anführe.

Salzsaures Conchairamidin. — Die Base wird in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Salzsäure vermischt, der Alkohol möglichst verdunstet und der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich zunächst ein kleiner Theil des Salzes amorph aus, der Rest krystallisirt aber in zarten langen farblosen Nadeln. Dieselben wurden von der Mutterlauge durch Absaugen und Abspülen mit Wasser befreit und an der Luft getrocknet.

I. 0,268 g verloren bei 120° 0,0285 H_2O und gaben 0,0765 AgCl.
II. 0,3343 g gaben 0,0965 AgCl.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4$, HCl + 3 H_2O	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	7,51	7,06	7,14
H_2O	11,43	10,63	—

Das *Chloroplatinat* wurde in bekannter Weise aus dem Chlorhydrat erhalten. Es ist ein gelber flockiger, anscheinend krystallinischer Niederschlag, der lufttrocken nach $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2$, $PtCl_6H_2$ + 5 H_2O zusammengesetzt ist.

0,186 g verloren bei 120° 0,013 H_2O und gaben 0,0284 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	15,43	15,26
H_2O	7,12	6,98.

Beim Vermischen der wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Rhodankaliumsolution entsteht ein weifser flockiger Niederschlag des *sulfocyanwasserstoffsauren Conchairamidins*, das sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem Wasser, leicht in Alkohol löst. Es scheint nicht krystallisirbar zu sein.

Neutrales schwefelsaures Conchairamidin krystallisirt in zarten farblosen langen Nadeln, welche im Aeufsern sehr viel Aehnlichkeit mit Narcein haben. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, sehr wenig dagegen in kaltem Wasser, so zwar, dafs seine Auflösung in kochendem Wasser beim

Erkalten zu einem dichten Magma feiner Nadeln erstarrt. Ist jedoch das Salz noch nicht rein, namentlich mit Chairamidinsulfat verunreinigt, so erfolgt diese Krystallisation äufserst träge. Es enthält erhebliche Mengen Krystallwasser, welche bei 120° vollständig fortgehen.

0,3025 g lufttrocken verloren bei 120° 0,0673 H_2O und gaben 0,0647 SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2, SO_4H_2 + 14 H_2O$	Gefunden
SO_3	7,18	7,34
H_2O	22,32	22,24.

In der vorstehenden Mittheilung wurde gezeigt, dafs die Rinde von Remijia Purdieana aufser dem bekannten Cinchonin und dem von Arnaud entdeckten Cinchonamin noch eine Reihe von Alkaloïden enthält, welche weder in der echten China cuprea oder der Rinde von Remijia pedunculata vorkommen noch in den wirklichen Chinarinden, den Rinden von verschiedenen Cinchonaspecies. Nur gewisse Beziehungen scheinen zwischen einigen dieser Alkaloïde und den wirklichen Chinaalkaloïden zu bestehen.

So ist das Cinchonamin als Homologes vom Paricin $C_{16}H_{18}N_2O$, vielleicht als Propylparicin aufzufassen. Anfänglich glaubte ich, dasselbe stehe in derselben Beziehung zu Paricin wie das Narcotin zu Nornarcotin, d. h. es wäre Trimethylparicin; da aber der bezügliche Versuch mit Salzsäure keine Abspaltung von Methyl resp. Bildung von Chlormethyl ergab, so habe ich diese Ansicht wieder aufgegeben.

Bei alledem war doch die Annahme nahegelegt, dafs die fragliche Rinde auch Paricin enthalte, welches, da es im Gegensatz zu dem Cinchonamin mit Schwefelsäure ein schwerlösliches Salz bildet, sich in der Fällung A vorfinden würde. Indefs lieferte die nähere Untersuchung von A keinen Anhalts-

punkt, welcher für das Vorkommen des Paricins in der genannten Rinde spricht.

Aus obigem ist ersichtlich, dafs das Cinchonamin gleich dem Cinchonin ein Hydroxyl enthält, also $C_{19}H_{23}N(OH)$ ist. Ob nun bei der Bildung von Methyl- und Aethylcinchonamin das betreffende Alkyl an Stelle des Hydroxylwasserstoffs eingelagert wurde oder in anderer Weise substituirte, das konnte vorerst nicht ermittelt werden.

Immerhin wäre es möglich, dafs das Cinchonamin sehr nahe verwandt mit Cinchonin wäre, das ja nach Claus und Genossen *) unter ähnlichen Bedingungen wie das Cinchonamin alkylirte Derivate liefert. Auch mag es sein, dafs die Remijia Purdieana die besondere Kraft hat, Cinchonin direct in Cinchonamin überzuführen. Es würde dies eine Addition von Wasserstoff an Cinchonin bedeuten. In diesem Sinne habe ich versucht, das Cinchonin in Cinchonamin überzuführen, jedoch waren die bezüglichen Versuche erfolglos. Gleichwohl habe ich damit noch nicht jede Hoffnung aufgegeben, denn ich weifs, dafs ein Isomeres des Cinchonins, das Homocinchonidin, bei einer gewissen Behandlung Wasserstoff aufnimmt und in eine Substanz übergeht, welche mit Salzsäure und Salpetersäure schwer lösliche Salze bildet, die mit den entsprechenden Cinchonaminsalzen grofse Aehnlichkeit haben und wie diese durch Salpetersäure gefällt werden.

Während ich nun annehme, dafs zwischen Cinchonamin und Cinchonin eine sehr nahe Beziehung stattfindet, glaube ich andererseits nicht, dafs dies auch zwischen diesem Alkaloïd und dem Concusconin, Chairamin und seinen Isomeren der Fall ist. Letztere gehören vielmehr einer ganz besonderen Gruppe von Alkaloïden an.

Zunächst mufs daran erinnert werden, dafs das Con-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2286 u. 2290.

cusconin dieselbe Formel hat wie das Cusconin, Aricin und Brucin. Seine Reactionen erinnern wirklich etwas an die der Strychnosalkaloïde. Es unterscheidet sich ferner vom Cusconin durch seinen Krystallwassergehalt, der für Cusconin 4 H_2O, für Concusconin 1 H_2O beträgt, ferner durch sein optisches Drehungsvermögen, in dem das Cusconin nach links, das Concusconin nach rechts dreht, endlich durch den Schmelzpunkt. Im übrigen nähert es sich aber dem Chairamin und seinen Isomeren und giebt wie diese die allgemeine Reaction, welche Cusconin sowohl wie sein Isomeres Aricin nicht zeigt, die nämlich, dafs seine Auflösung in Essig-, Salz- oder Schwefelsäure auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure intensiv dunkelgrün gefärbt wird.

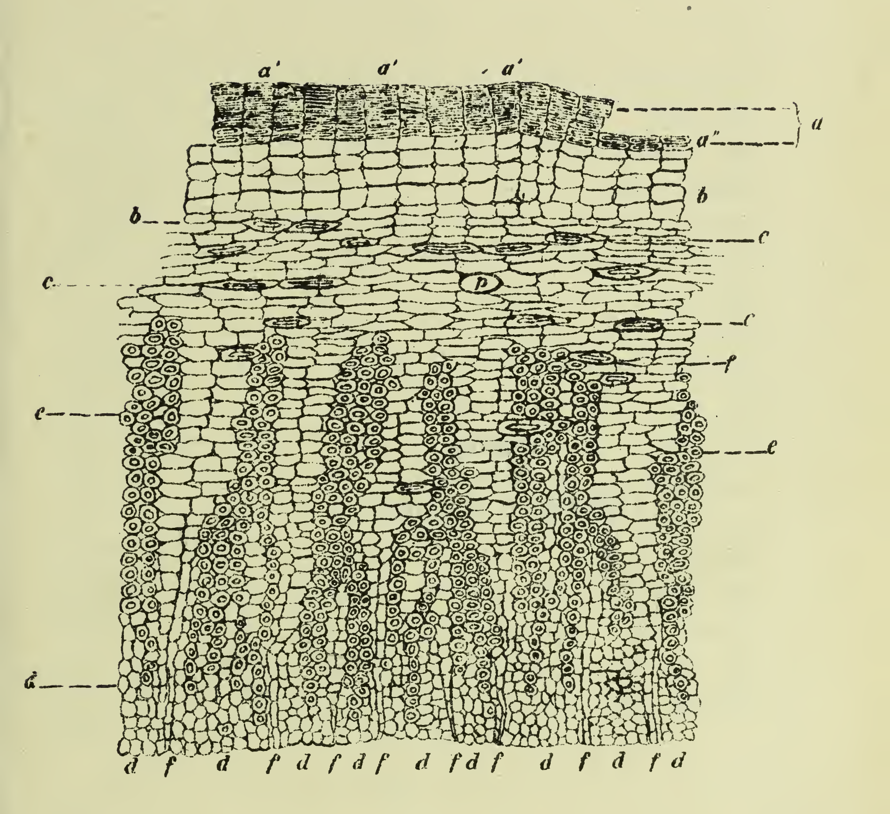
Weiter glaube ich darauf hinweisen zu sollen, dafs sich das Echitammin bezüglich seiner Formel um 2 At. H vom Chairamin und seiner Isomeren unterscheidet. Ich habe früher das Echitammin in seiner Verbindung mit 1 H_2O mit Bezug auf seine energische Basicität und sein Verhalten in der Wärme als Ammoniumbase angesprochen; allein in der vorliegenden Alkaloïdgruppe zeigt z. B. das Concusconinmethylhydroxyd im Widerspruch zur üblichen Anschauung über Ammoniumbasen gar keine Basicität, wenn ich darunter das Verhalten der Substanz zu Lackmuspapier verstehen darf. Abgesehen von dieser Differenz bestehen doch andererseits gewisse Aehnlichkeiten des Echitammins mit den Alkaloïden der Gruppe A, insbesondere der nach $C_{22}H_{26}N_2O_4$ zusammengesetzten. Als ein damit verwandtes Alkaloïd dürfte vielleicht das Gelsemin zu betrachten sein. Zwar giebt Gerrard *), der diese Base anscheinend rein analysirte, derselben die Formel $C_{12}H_{14}NO_2$; allein da es ihm gelang, die betreffenden Chlor- und Bromwasserstoffverbindungen in gut zu beurthei-

*) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 641.

lendem Zustande darzustellen und diese Salze nun auf 1 Mol. HCl resp. HBr 2 $C_{12}H_{14}NO_2$ enthalten, so würde sich aus diesen Versuchen doch wohl für das Gelsemin die Formel $C_{24}H_{28}N_2O_4$ ergeben. Ingleichen würde die Formel des betreffenden Platinsalzes von $(C_{12}H_{14}NO_2)_4, (HCl)_2, PtCl_4$ in $(C_{24}H_{23}N_2O_4, HCl)_2, PtCl_4$ abzuändern sein oder da wir in den Chloroplatinaten der organischen Basen als Säure Platinchlorwasserstoffsäure anzunehmen haben, in $(C_{24}H_{28}N_2O_4)_2, PtCl_6H_2$.

Die empirische Formel des Gelsemins dürfen wir also auf Grund von Gerrard's Versuchen getrost zu $C_{24}H_{28}N_2O_4$ [*] annehmen. Es wird sich jetzt nur noch darum handeln zu untersuchen, ob dasselbe homolog ist oder in sonstiger Beziehung steht zu dem Brucin, Aricin, Cusconin oder Concusconin. Ich füge bei, dafs nach Wormley sich das betreffende Alkaloïd mit concentrirter Salpetersäure anfangs braungrün, dann dunkelgrün färbt, durch welche Reaction es etwas an das Concusconin erinnert.

Indem ich mich auf diese Andeutungen über die Beziehungen der oben näher erörterten Alkaloïde unter sich wie zu einigen anderen Alkaloïden beschränke, erlaube ich mir noch am Schlusse die Mittheilung, meinen wärmsten Dank den Herren Jobst dafür auszusprechen, dafs sie mir einen gröfseren Posten von fraglicher Rinde überliefsen, wodurch es mir möglich wurde, diese Untersuchung ganz nach Wunsch durchführen zu können.



Querschnitt durch die Rinde von

Remijia Purdieana Wedd.

a Korkzellen, (*a'* ältere, *a''* jüngere), *b*. Aussenrinde, *c*. Steinzellen, *d*. Bast, *e*. Baströhren, *f*. Markstrahlen, *p* Saftschlauch.

Physikalisch-chemische Notizen;

von *Eilhard Wiedemann.*

(Eingelaufen den 25. Juli 1884.)

I.

In seiner Untersuchung über die Volumenänderung der Körper während des Schmelzens (diese Annalen **223**, 247) hat Herr Schiff bei der Besprechung meiner Methode zur Bestimmung der Ausdehnung einen Einwand gegen dieselbe erhoben. Um die Ausdehnungscoëfficienten der von mir untersuchten Körper zu bestimmen, hatte ich *) dieselben als Körner in ein Dilatometer eingeschlossen, dasselbe evacuirt und dann Quecksilber eintreten lassen. Herr Schiff glaubt, dafs das Quecksilber, weil es die betreffenden Substanzen nicht benetzte, nicht in alle Poren derselben eindringe. Ich selbst hatte mir diesen naheliegenden Einwurf schon gemacht, wie in dem betreffenden Aufsatz S. 566 ausgeführt ist, und hatte nachgewiesen, dafs meine Versuchsergebnisse nicht von einer derartigen Fehlerquelle beeinflufst sein können, denn ich erhielt dieselben Resultate, als ich als dilatometrische Flüssigkeit das benetzende Oel verwandte, wie gleichfalls dort S. 563 angegeben ist. Uebrigens sind meine Resultate neuerdings von Herrn Spring (Bull. Acad. Belg. [3] **6**, 685, Beibl. **8**, 290, 1884) nach ganz anderen Methoden bestätigt worden.

II.

Sowohl andere Forscher als auch Herr Schiff (diese Annalen **223**, 47) und die Herren Thorpe und Rücker (J. chem. Soc. Lond. 1884, p. 165) haben die kri-

---

*) Wied. Ann. **17**, 561 (1882).

tische Temperatur aus den Capillaritätserscheinungen abzuleiten versucht. Sie nehmen an, dafs bei dieser Temperatur die Capillaritätsconstante α Null wird. α mifst die Arbeit, welche erforderlich ist um die Oberfläche der Flüssigkeit um die Einheit zu vergröfsern. Wird $\alpha = 0$, so wird die Oberfläche in einem Rohre eben und die capillare Steighöhe Null. Experimentell folgt nun schon aus den Versuchen von **Wolf** und **Clarke**, dafs bei steigender Temperatur bei Wasser, Aether, schwefliger Säure, der Meniscus erst concav, dann eben, dann convex ist, ohne dafs doch bei den Temperaturen, wo er eben ist, diese Flüssigkeiten vollkommen in den gasförmigen Zustand übergehen. Für die kritische Temperatur ist es vielmehr nothwendig, dafs die von der Wechselwirkung der Molecule herrührende, auf die Oberflächeneinheit ausgeübte und nach dem Innern der Flüssigkeit gerichtete Kraft gleich Null werde, oder dafs von den oberhalb und unterhalb der ursprünglichen freien Oberfläche gelegenen Theilchen gleiche Kräfte auf die Oberfläche ausgeübt werden. Ueber diese Kräfte lehren uns aber die gewöhnlichen Capillaritätsversuche nichts, und können wir daher auch aus Capillaritätsversuchen nicht auf die kritische Temperatur schliefsen.

Geschlossen am 21. August 1884.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Jena.

(Eingelaufen den 1. August 1884.)

XX. Untersuchungen über die Affinitätsgröfsen des Kohlenstoffs;

von *A. Geuther.*

Dritte Abhandlung.

In einer „zweiten Abhandlung" über diesen Gegenstand *) habe ich mitgetheilt, dafs nach den mit Aldehydäthylchlorid angestellten Versuchen sich mit Hülfe dieses Körpers *gemischte* Acetale erzeugen liefsen. Die Versuche, auf welche diese Meinung sich stützte, waren diejenigen, welche Bachmann angestellt hatte, um durch die Einwirkung des Natriummethylalkoholates auf Aldehydäthylchlorid das Aethylmethylacetal zu erhalten. Bei Anwendung von 30 g des Chlorides erhielt er im Product 14 g einer „zwischen 80 und 90° siedenden" Flüssigkeit, welche bei der Analyse mit dem Aethylmethylacetal stimmende Resultate ergab und deshalb für dieses gemischte Ketal angesehen wurde. Bei einem zweiten mit noch gröfserer Menge Material angestellten Versuche erhielt Bachmann abermals eine sehr grofse Menge solcher bei 80 bis 90° destillirender Flüssigkeit.

Um diese Reaction für die Beantwortung der Frage, ob die „Kohlenoxydaffinitäten" des Kohlenstoffs unter sich gleich oder ungleich seien, zu verwerthen, war es nöthig den Siedepunkt des Aethylmethylacetals, welchen Wurtz als „gegen 85°" angiebt, genau zu bestimmen, um dieses Acetal mit dem etwa aus Aldehydmethylchlorid und Natriumäthylalkoholat zu erhaltenden sicher vergleichen zu können. Herr Rüben-

*) Diese Annalen **218**, 12.

camp, welcher diese Aufgabe zu lösen unternahm, fand nun, dafs dieses zwischen 80 und 90° siedende Product bei fortgesetzter Rectification sich stetig in Niedrigersiedendes und Höhersiedendes, d. h. in Dimethylacetal und Diäthylacetal zerlegte, dafs demnach bei dieser Reaction *gemischte* Acetale *nicht* erhalten werden. Ein Versuch, den ich nach den Angaben von Wurtz ausführen liefs, um durch Destillation eines Gemisches von Methyl- und Aethylalkohol mit Braunstein und Schwefelsäure das Aethylmethylacetal darzustellen, ergab ebenfalls als schliefsliches Resultat, dafs die zwischen 80 und 90° destillirende Parthie durch fortgesetzte fractionirte Destillation sich völlig in die beiden einfachen Acetale, das Dimethylacetal und das Diäthylacetal zerlegen läfst, also auch nach der Methode von Wurtz ein *gemischtes* Acetal *nicht* gebildet wird.

Da demnach mit Hülfe der Acetalbildungsreactionen die Frage nach der relativen Gröfse der „Kohlenoxydaffinitäten" nicht zu beantworten war, so veranlafste ich Herrn Rübencamp zu versuchen, ob dies nicht mit Hülfe gemischter Aethylidensauerstoffsäureäther möglich sei. Die zu diesem Zweck angestellten und im Folgenden mitgetheilten Versuche haben nun in der That diese Möglichkeit ergeben. Es lassen sich gemischte Aethylidenäther mit zwei verschiedenen Säureradicalen darstellen. Und da dieselben, einerlei in welcher Reihenfolge die Säureradicale eintreten, völlig *identisch* und nicht blofs metamer sind, so müssen auch die *„Kohlenoxydaffinitäten"* des Kohlenstoffs unter sich *gleich* sein.

So bleibt nur noch die Aufgabe zu lösen übrig, nachzuweisen, ob die „Kohlensäureaffinitäten" und die „Kohlenoxydaffinitäten" unter sich ungleich oder gleich sind, ob man also schreiben mufs :

$$\overset{aabb}{C} \quad \text{oder} \quad \overset{aaaa}{C}.$$

Ich hoffe bald auch darüber einiges mittheilen zu können.

Ueber einige Aldehyd- resp. Aethylidenabkömmlinge und über die Gröfse der „Kohlenoxydaffinitäten“ des Kohlenstoffs;

von Dr. *Robert Rübencamp.*

I. Versuch der Darstellung von Methyläthylacetal.

1) *Einwirkung von Natriummethylalkoholat auf Aldehydäthylchlorid.*

Zu dem mit 17 g Natrium bereiteten alkoholfreien Natriummethylat, das nach dem Pulvern in einen Kolben gebracht und mit völlig wasser- und alkoholfreiem Aether übergossen war, so dafs der Aether dasselbe etwa 2 cm überschichtete, wurde durch einen Hahntrichter allmählich etwas weniger als die berechnete Menge, nämlich 79,5 g reines, zwischen 92 und 99° siedendes Aldehydäthylchlorid zufliefsen gelassen. Die eintretende Reaction wurde dadurch gemäfsigt, dafs der Kolben von kaltem Wasser umgeben war und stetig umgeschüttelt wurde.

Nachdem alles Chlorid zugeflossen war und die Reaction in der Kälte beendet schien, wurde der Kolben auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Aethers erhitzt und bei dieser Temperatur während 4 Stunden erhalten. Darauf wurde aus dem Wasserbad Alles abdestillirt und der Salzrückstand in der kleinsten Menge Wassers gelöst. Da sich hierbei noch Oel abschied, so wurde die schwach alkalisch reagirende Salzlösung gekocht und das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel zu dem gegeben, welches nach dem vorsichtigen Abdestilliren des Aethers bei 50° vom ersterhaltenen Destillat übrig geblieben war. Die so vereinigte Oelmenge wurde mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung gewaschen und nach Entfernung der letzteren über trockenem Chlor-

calcium entwässert und darnach rectificirt. Sie sollte der Hauptsache nach aus dem gemischten, nach folgender Gleichung entstandenen Aethylmethylacetal bestehen :

$$C_2H_4{}^{OC_2H_5}_{Cl} + O^{CH_3}_{Na} = C_2H_4{}^{OC_2H_5}_{OCH_3} + NaCl.$$

Bei der Rectification des erhaltenen Products wurde dasselbe zunächst in vier Theile zerlegt, welche bis 80° bezw. bei 80 bis 90°, 90 bis 100° und 100 bis 104° überdestillirten.

Da das Methyläthylacetal nach Wurtz*) bei 85° siedet, so würde das nach wiederholten Rectificationen der vier verschiedenen Antheile schliefslich zwischen 80 und 90° Uebergegangene vereinigt und für sich einer weiteren Rectification unterworfen. Auffallend war bei diesen vorläufigen Rectificationen, dafs, obwohl ganz alkoholfreies Natriumalkoholat und möglichst reines, also alkoholfreies Aldehydäthylchlorid angewandt worden war, doch eine beträchtliche Menge Niedrigersiedendes, also Dimethylacetal, und Höhersiedendes, also Diäthylacetal, mit entstanden war; es betrug nämlich die Menge des unter 80° Siedenden, sowie die des über 90° Siedenden je $^1/_5$ der Gesammtmenge.

Die Rectification des zwischen 80 und 90° siedenden Haupttheiles liefs nun bald erkennen, dafs dieser stetig gleichmäfsig in ein unter 80° und ein über 90° destillirendes Product zerlegt werden konnte, so dafs er nach allerdings oft wiederholten Rectificationen völlig verschwand. Es wurde nun die Gesammtmenge des bis 80° Uebergegangenen sowohl, als auch die Gesammtmenge des zwischen 90 und 100° Uebergegangenen je für sich wieder rectificirt, und das in beiden Fällen wieder bei 80 bis 90° destillirend Erhaltene vereinigt und abermals für sich rectificirt. Die jetzt nur etwa den dritten Theil der ursprünglich zwischen 80 und 90° übergegangenen

---

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1856, 597.

betragende Substanzmenge zeigte bei der erneuten Rectification ganz dasselbe Verhalten, wie die frühere, d. h. sie liefs sich wieder vollständig in einen bis 80° und einen über 90° siedenden Theil zerlegen.

Diese letztere Manipulation, nämlich die erneute Rectification des so wieder bis 80° und des wieder über 90° Uebergegangenen, wurde in gleicher Weise noch 2 Mal, natürlich mit immer entsprechend geringer werdenden Mengen, wiederholt, und jedesmal die völlige Zerlegbarkeit derselben in unter 80° und über 90° Siedendes beobachtet.

Das Resultat dieser zeitraubenden häufigen Rectificationen war also das, dafs bei der Einwirkung von Aldehydäthylchlorid auf alkoholfreies Natriummethylalkoholat ein *gemischtes Ketal, das Methyläthylacetal nicht entsteht,* sondern dafs dafür ein Gemenge der beiden einfachen Acetale, Dimethylacetal und Diäthylacetal, gebildet wird.

Obwohl die beträchtlichen Mengen, welche zur Reaction verwandt worden waren, und die äufserste Sorgfalt, mit welcher die Rectificationen ausgeführt wurden, Verlässigkeit des Resultats sicherten, so habe ich doch noch dreimal mit etwa denselben Mengen von Aldehydäthylchlorid und Natriummethylalkoholat den Versuch wiederholt und in gleicher Weise die Rectification ausgeführt, ohne ein anderes als das angeführte Resultat erhalten zu können.

2) *Einwirkung von Natriumäthylalkoholat auf Aldehydmethylchlorid *).*

Auf das aus 30 g Natrium bereitete, völlig alkoholfreie, gepulverte, mit Aether in einem Kolben übergossene Aethyl-

---

*) Dasselbe liefs Herr Professor Geuther auf analoge Weise wie das Aldehydäthylchlorid darstellen : 1 Vol. eiskalter Aldehyd wurde mit $1^1/_2$ Vol. eiskaltem Methylalkohol in einem Cylinder gemischt, derselbe wurde sogleich mit einer Kältemischung um-

alkoholat wurde in gleicher Weise wie beim ersten Versuch etwas weniger als die berechnete Menge, nämlich 123 g Aldehydmethylchlorid einwirken gelassen und auch im Uebrigen so wie dort verfahren.

Das mit concentrirter Chlorcalciumlösung gewaschene und dann über festem Chlorcalcium entwässerte Product wurde nun ebenso rectificirt.

Die Ausbeute an dem zwischen 80 und 90° Destillirenden war ziemlich dieselbe, wie im ersten Versuch. Durch die wiederholten, wie früher ausgeführten Rectificationen, konnte auch hier schliefslich alles zwischen 80 und 90° Destillirende in Niedrigersiedendes und Höhersiedendes zerlegt werden.

Der Versuch wurde auch hier noch zweimal in gleicher Weise wiederholt, also im Ganzen mit 369 g Aldehydmethylchlorid ausgeführt.

Das Resultat also auch dieses Versuches ist : dafs ein

---

geben und trockenes Salzsäuregas so lange eingeleitet, bis keine Absorption des Gases mehr stattfand. Die obere Schicht enthält die Verbindung, die untere besteht aus wässeriger Salzsäure. Die letztere wurde durch Herausblasen, resp. Herausdrücken mit Hülfe einer Spritzflascheneinrichtung entfernt, die obere Schicht darnach mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Sie destillirte der gröfsten Menge nach zwischen 72 und 75°.

0,1925 g Subst. mit Bleichromat verbrannt ergaben 0,1377 H_2O und 0,2729 CO_2.

0,2075 g Subst. mit Kalk verbrannt ergaben 0,07354 Cl.

	Berechnet für C_3H_7OCl	Gefunden
C	38,1	38,6
H	7,4	7,9
O	16,9	—
Cl	37,6	35,5
	100,0.	

Das *Aldehydmethylchlorid*, $C_2H_4{OCH_3 \atop Cl}$, ist eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Sie besitzt bei 17° ein spec. Gewicht von 0,996.

gemischtes Methyläthylacetal durch die Einwirkung von Aldehydmethylchlorid auf alkoholfreies Natriumäthylalkoholat nicht erhalten werden kann; an seiner Stelle vielmehr auch wieder die einfachen Ketale: Dimethylacetal und Diäthylacetal auftreten.

Wurtz*) giebt an, das gemischte Methyläthylacetal durch Destillation eines Gemisches von 110 g Aethylalkohol, 90 g Methylalkohol, 300 g Schwefelsäure mit 300 g Wasser verdünnt und 200 g Braunstein erhalten zu haben. Herr Professor Geuther liefs den Versuch nach den Vorschriften von Wurtz zweimal ausführen. Es wurde nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge von Acetalen gebildet und diese bestand hauptsächlich aus Dimethylacetal. Das zwischen 80 und 90° Destillirende liefs sich durch fortgesetztes Rectificiren vollständig in Dimethylacetal und Diäthylacetal zerlegen.

Diese Thatsache steht also in voller Uebereinstimmung mit den von mir erhaltenen Resultaten und beweist, dafs ein *gemischtes Methyläthylacetal* auf keine dieser Weisen darzustellen ist; ein solches also, wie darnach mit gröfster Wahrscheinlichkeit behauptet werden kann, *gar nicht existirt.*

Das, was Wurtz und nach ihm Bachmann**) für Methyläthylacetal vom Siedepunkt 85° gehalten haben, besteht also aus einem, wenn auch nicht leicht, so doch sicher durch Rectification zu zerlegenden Gemenge von meist genau 1 Mgt. Dimethylacetal vom Siedepunkt 64° und 1 Mgt. Diäthylacetal vom Siedepunkt 104°.

Nachdem somit die Nichtexistenz dieses einen gemischten Ketals nachgewiesen worden war, lag es nahe an der Existenz gemischter Acetale überhaupt zu zweifeln. Bachmann führt in seiner Abhandlung als solche zwar noch auf: das

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1856, 597.

**) Ann. Chem. 218, 42.

Methylpropylacetal von 103 bis 105° Sdp., das Aethylpropylacetal von 124 bis 126° Sdp., das Methylbutylacetal von 125 bis 127° Sdp. und das Methylamylacetal von 144 bis 147° Sdp. Dieselben sind indessen bei einem Siedepunkt, der gerade in der Mitte zwischen den Siedepunkten der einfachen respectiven Acetale liegt, ebenfalls nicht als chemische Individua, sondern als durch genügende Rectification in die betreffenden einfachen Acetale zerlegbare Gemenge von nahezu gleichen Mischungsgewichten aufzufassen.

Die Meinung, welche man etwa hegen könnte, als würden bei den betreffenden Umsetzungen gemischte Ketale wirklich zuerst gebildet, dann aber durch die öfteren Rectificationen in einfache Ketale zersetzt, ist deshalb nicht berechtigt, weil es nicht zu begreifen sein würde, warum bei der grofsen Beständigkeit der Acetale überhaupt und bei den niedrigen Siedepunkten, welche hier in Frage kommen, die gemischten Ketale unbeständiger sein sollten als die einfachen.

Ich hatte die Absicht mich von der Richtigkeit dieser meiner Meinung, dafs nämlich gemischte Acetale überhaupt nicht existiren, noch durch einen neuen Versuch zu überzeugen, indem ich Aldehydpropylchlorid auf die Natriumalkoholate von Methyl- und Aethylalkohol einwirken zu lassen gedachte; mufste indefs von der Ausführung dieses Experimentes abstehen, da es mir nicht gelang, auf analoge Weise wie das Aldehydmethylchlorid und das Aldehydäthylchlorid auch reines Aldehydpropylchlorid darzustellen. Das Chlorwasserstoffgas wirkt wohl ein, auch bilden sich zwei Schichten, eine untere wässerige und eine beträchtliche, etwa das $1\frac{1}{2}$fache Volum des angewandten Aldehyds betragende, obere ätherische Schicht, aber diese letztere zersetzt sich nach ihrer Entwässerung bei der Destillation. Die Temperatur steigt dabei schnell auf 75°. Von da ab weiter langsam. Zwischen 115 und 120° mufste der Siedepunkt der Verbindung vermuthet

werden, aber das Thermometer blieb bei dieser Temperatur nicht stehen, es fand vielmehr während der ganzen Destillation reichliche Entwicklung von Salzsäuredämpfen, starke Bräunung der Flüssigkeit und Abscheidung grofser Harzmassen statt.

Ein Theil des fast farblosen, zwischen 114 und 121° übergegangenen Destillats wurde der Analyse unterworfen (a) und nach wiederholten Rectificationen das zwischen 114 und 118° Uebergehende abermals analysirt (b).

	Berechnet für $C_8H_{11}OCl$	Gefunden	
		a.	b.
C	49,0	53,7	54,7
H	9,0	10,7	11,7
O	12,2	—	—
Cl	29,8	22,4	17,3
	100,0.		

II. Versuche, zusammengesetzte Aethylidenäther darzustellen.

Da es nicht gelang, gemischte Acetale zu erzeugen, so wurde versucht, ob es möglich wäre, zu den ihnen analogen gemischten Verbindungen, welche an der Stelle der Alkylreste Säurereste enthalten, zu gelangen. Den ersten Repräsentanten dieser Klasse von Körpern, welche man als die neutralen zusammengesetzten Sauerstoffsäureäther eines Aethylidenalkohols ansehen kann, hat Geuther *) durch Vereinigung des Aldehyds mit Essigsäureanhydrid dargestellt und Essigsäurealdehyd genannt.

Aufser dieser Verbindung sind bis jetzt noch bekannt: der von Guthrie und Kolbe **) dargestellte Essigsäurevaleraldehyd und Benzoësäurevaleraldehyd, sowie die von

*) Ann. Chem. 106, 249.

**) Daselbst 109, 298.

C. Wicke *) erhaltenen Verbindungen: Essigsäurebenzaldehyd und Valeriansäurebenzaldehyd.

Eine zu derselben Klasse von Körpern gehörende Substanz ist das Product, welches bei der Vereinigung von Aldehyd mit Chloracetyl gebildet wird und von Simpson **) zuerst dargestellt wurde. Es ist Chlorwasserstoffessigsäureäthylidenäther oder Aethylidenacetochlorhydrin und das Analogon von Aldehydäthylchlorid.

Mit Hülfe dieser letzteren Verbindung, wenn nämlich ihr Chlor sich gegen Sauerstoffsäurereste auswechseln liefs, wie es nach einem Versuch von Schiff ***) wahrscheinlich war, war es möglich, nicht blofs die neutralen zusammengesetzten Aethylidenäther mit denselben, sondern auch mit verschiedenen Säureresten darzustellen.

Zum Studium dieser Reactionen wurden folgende Versuche aufgestellt.

1) *Einwirkung von Aethylidenacetochlorhydrin auf essigsaures Silber; Darstellung von Aethylidendiacetat.*

a) *Darstellung von Aethylidenacetochlorhydrin.* — Nach dem Entdecker Simpson hat in neuerer Zeit Franchimont †) diese Verbindung eingehender untersucht. Derselbe verfuhr bei ihrer Darstellung so, dafs er Aldehyd und Chloracetyl zu je einem Mischungsgewicht in zugeschmolzenen Röhren 6 Stunden lang im Wasserbad erhitzte und durch wiederholtes fractionirtes Destilliren reinigte. Wenn er dann für langsame und vorsichtige Destillation Sorge trug, so gingen

*) Ann. Chem. **102**, 368.

) Compt. rend. **47, 874; Ann. Chem. **109**, 156.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 304.

†) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas Tome **1**, No. 7, 1882.

4/5 der Menge zwischen 120 und 124° über. Dieser Theil wiederholt fractionirt lieferte eine grofse Menge der bei 121,5° (corrigirt) siedenden reinen Verbindung vom spec. Gew. 1,114 bei 15°. Ich habe auf dieselbe Weise die Verbindung dargestellt und denselben Siedepunkt wie dasselbe spec. Gew. dafür gefunden *). Das *Aethylidenacetochlorhydrin*, $C_2H_4OC_2H_3O.Cl$, ist eine völlig farblose Flüssigkeit.

b) *Darstellung von Aethylidendiacetat.* — Das essigsaure Silber wurde ganz trocken und sehr fein gepulvert zur Reaction angewendet. 19 g davon wurden in einem Kolben 2 cm hoch mit vollkommen wasser- und alkoholfreiem Aether übergossen, sodann wurde die berechnete Menge von Aethylidenacetochlorhydrin, nämlich 13 g, auf einmal zugegeben und der Kolben mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung gebracht. In der Kälte fand scheinbar nur geringe Einwirkung statt, deshalb wurde der Kolben auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Aethers erwärmt und 5 Stunden lang bei dieser Temperatur erhalten.

Nach dem Erkalten wurde sofort unter einer Glasglocke vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirt, der Rückstand mehreremale mit Aether ausgewaschen und darauf das Filtrat im Wasserbad durch Destillation vom Aether befreit. Der verbleibende Rückstand wurde nun der Rectification unterworfen. Erhalten wurden gegen 7 g Aethylidendiacetat.

Diese Verbindung ist farblos, von schwach aromatischem Geruch und vom spec. Gew. 1,073 bei 15°, wie Franchimont **) fand und ich bestätigen kann. Der Siedepunkt liegt bei 168,4° corrigirt (168,8° Geuther; 167° Franchimont). Der Brechungsexponent beträgt 1,399 bei 28,2°.

---

*) Die Angabe Simpson's, die Verbindung sei „leichter als Wasser" ist unrichtig.

**) Franchimont erhielt dasselbe als höhersiedendes Nebenproduct bei der Darstellung des Aethylidenacetochlorhydrins.

Die Acetate von Blei oder gar von Natrium *) anzuwenden, ist nicht räthlich, da die Umsetzung des Chlorids mit diesen nur eine unvollkommene ist.

Nachdem durch den vorhergehenden Versuch die Leichtigkeit, mit welcher sich Aethylidenacetochlorhydrin und essigsaures Silber nach der Gleichung :

$$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\Cl\end{cases} + C_2H_3AgO_2 = C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} + AgCl$$

umsetzen, nachgewiesen war, versuchte ich andere Aethylidensauerstoffsäureäther auf analoge Weise darzustellen.

2) *Einwirkung von Aethylidenpropiochlorhydrin auf propionsaures Silber; Darstellung von Aethylidendipropionat.*

a) *Darstellung von Aethylidenpropiochlorhydrin.* — Diese Verbindung wurde auf analoge Weise wie die Aethylverbindung erhalten, indem nämlich je 10 g Aldehyd von 0° mit je 21 g durch wiederholte Rectificationen bei 80° destillirenden und auf 0° abgekühlten Propionylchlorids gemischt und in ein Rohr eingeschlossen wurden. Das Rohr wurde danach 4 Stunden im Wasserbad auf 120° erhitzt.

Bei der Rectification des Röhreninhalts wurde der zwischen 130 und 140° destillirende Antheil gesammelt, aus diesem das zwischen 134 und 136° Uebergehende herausrectificirt und analysirt.

0,2230 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,1378 H_2O und 0,3653 CO_2.

0,240 g Substanz mit Kalk verbrannt ergaben 0,0619 Cl.

---

*) Schiff (a. a. O.) hat die Verbindung durch Einwirkung von Natriumacetat in alkoholischer Lösung erhalten, aber, wie die von ihm damit ausgeführte Analyse sowie das von ihm erhaltene spec. Gew. (1,060 bei 12°) zeigen, nicht rein erhalten.

	Berechnet für $C_5H_9O_2Cl$	Gefunden
C	44,0	44,2
H	6,6	6,9
O	23,4	—
Cl	26,0	25,8
	100,0.	

Das *Aethylidenpropiochlorhydrin*, $C_2H_4OC_3H_5O.Cl$, stellt eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 135° (uncorrigirt) Siedepunkt und dem spec. Gew. 1,071 bei 15° dar. Durch kaltes Wasser, in welchem die Flüssigkeit untersinkt, wird sie nur langsam zersetzt.

b) *Darstellung von Aethylidendipropionat.* — 28 g propionsaures Silber wurden fein gepulvert in einem Kolben, der mit einem umgekehrten Kühler versehen war, mit Aether so übergossen, dafs der letztere das Salz um 2 cm überschichtete. Darauf wurde die berechnete Menge, nämlich 21 g Aethylidenpropiochlorhydrin hinzugefügt und 5 Stunden lang auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Aethers erhitzt. Dann wurde unter einer Glocke das Chlorsilber von der ätherischen Lösung abfiltrirt, ausgewaschen und das Filtrat durch Destillation aus dem Wasserbad vom Aether befreit. Bei der Rectification der verbleibenden Flüssigkeit destillirte die Hauptmenge zwischen 185 und 200°, aus dieser wurde die zwischen 188 und 190° übergehende reine Verbindung herausrectificirt und der Analyse unterworfen.

0,2615 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,1924 H_2O und 0,5301 CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden
C	55,2	55,3
H	8,0	8,2
O	36,8	—
	100,0.	

Das *Aethylidendipropionat*, $C_2H_4(OC_3H_5O)_2$, stellt ebenfalls eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch dar, welche bei 192,2° (corrigirt) siedet und das spec. Gew. von 1,020 bei 15° besitzt. Der Brechungsexponent beträgt 1,407. In kaltem Wasser sinkt es unter und kann damit, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden, geschüttelt werden.

3) *Einwirkung von Aethylidenbutyrochlorhydrin auf buttersaures Silber; Darstellung von Aethylidendibutyrat.*

a) *Darstellung von Aethylidenbutyrochlorhydrin.* — Es wurden in ganz gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen verfahren und je 10 g Aldehyd mit 24 g Butyrylchlorid in ein Rohr eingeschlossen.

Nach der Einwirkung ging bei der Destillation der Haupttheil zwischen 140 und 160° über, aus diesem wurde die zwischen 149 und 151° destillirende Menge aufgefangen und analysirt.

0,2120 g Substanz ergaben 0,1430 H_2O und 0,3736 CO_2.
0,2125 g " " 0,0504 Cl.

	Berechnet für $C_6H_{11}ClO_2$	Gefunden
C	47,8	48,1
H	7,3	7,5
O	21,3	—
Cl	23,6	23,7
	100,0.	

Das *Aethylidenbutyrochlorhydrin*, $C_2H_4OC_4H_7O \cdot Cl$, stellt wieder eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, vom Siedepunkt 149° (uncorrigirt) und dem spec. Gew. 1,038 bei 15°.

b) *Darstellung von Aethylidendibutyrat.* — In der vorherbeschriebenen Weise liefs ich 27 g Aethylidenbutyrochlorhydrin und 36 g buttersaures Silber auf einander wirken.

Bei der Rectification des erhaltenen Products destillirte der gröfste Theil zwischen 205 und 225°, der zwischen 210 und 213° übergehende Antheil wurde analysirt.

0,2690 g Substanz ergaben 0,2194 H_2O und 0,5859 CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$	Gefunden
C	59,4	59,4
H	9,0	9,1.

Das *Aethylidendibutyrat*, $C_2H_4(OC_4H_7O)_2$, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 215,5° (corrigirt), dem spec. Gew. 0,9855 bei 15° und dem Brechungsexponenten 1,411. Auch diese Verbindung wird durch kaltes Wasser nur langsam zersetzt.

4) *Einwirkung von Aethylidenvalerochlorhydrin auf valeriansaures Silber; Darstellung von Aethylidendivalerianat.*

a) *Darstellung von Aethylidenvalerochlorhydrin.* — In der mehrfach erwähnten Weise wurden je 10 g Aldehyd mit je 27 g Valerylchlorid der gewöhnlichen Valeriansäure gemischt und in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad erhitzt.

Nach der Einwirkung destillirte die Hauptmenge zwischen 155 und 170° und aus dieser wurde der bei 162 bis 164° übergehende Antheil herausrectificirt und analysirt.

0,1880 g Substanz ergaben 0,1387 H_2O und 0,3532 CO_2.
0,2421 g „ „ 0,0515 Cl.

	Berechnet für $C_7H_{13}ClO_2$	Gefunden
C	51,1	51,3
H	7,9	8,2
O	19,4	—
Cl	21,6	21,3
	100,0.	

Das *Aethylidenvalerochlorhydrin*, $C_2H_4OC_5H_9O.Cl$, eine farblose in kaltem Wasser schwer zersetzbare Flüssigkeit, siedet bei 162° (uncorrigirt) und hat das spec. Gew. 0,997 bei 15°.

b) *Darstellung von Aethylidendivalerianat.* — Angewendet wurden je 24 g Aethylidenvalerochlorhydrin auf 32 g valeriansaures Silber. Die Hauptmenge des erhaltenen Products ging bei der Rectification zwischen 215 und 230° über, davon wurde der zwischen 220 und 223° destillirende Antheil analysirt.

0,2330 g Substanz ergaben 0,2006 H_2O und 0,5316 CO_2.

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_4$	Gefunden
C	62,6	62,3
H	9,6	9,6.

Das *Aethylidendivalerianat*, $C_2H_4(OC_5H_9O)_2$, ist eine ebenfalls farblose Flüssigkeit, welche bei 225° (corrigirt) siedet, ihr spec. Gew. beträgt 0,947 bei 15°, ihr Brechungsexponent ist 1,414. Es zeigt dasselbe Verhalten gegen Wasser wie die früher erwähnten Verbindungen.

Die vorhergehenden Versuche haben also gezeigt, dafs in den Verbindungen von Aldehyd mit Säurechloriden das Chlor mit Leichtigkeit gegen Sauerstoffsäurereste ausgewechselt werden kann. Es war damit die Möglichkeit gegeben, diese Auswechslung auch gegen andere Säurereste, als bereits vorhanden waren, zu bewirken, vorausgesetzt natürlich, dafs solche gemischte Aether beständige Verbindungen sind und sich nicht bei ihrer Bildung schon, wie es die Versuche zur Darstellung gemischter Acetale für diese ergeben haben, in die zwei einfachen Verbindungen umsetzen.

Die in Folgendem beschriebenen, zu dem erwähnten Zweck angestellten Versuche haben nun ergeben, dafs solche gemischte Aethylidenäther nicht nur wirklich darstellbar, sondern auch von einer genügenden Beständigkeit sind. Mit ihrer Hülfe war also die Frage, ob die Kohlenoxydaffinitäten des Kohlenstoffs gleich oder ungleich sind, mit Sicherheit zu entscheiden.

5a) *Einwirkung von Aethylidenacetochlorhydrin auf propionsaures Silber; Aethylidenacetatpropionat.*

100 g feingepulvertes, ganz trockenes propionsaures Silber wurden in analoger Weise, wie bei den früher beschriebenen Versuchen, in einem Kolben mit absolutem Aether übergossen, mit 65 g Aethylidenacetochlorhydrin versetzt und dieses Gemenge 5 Stunden lang am Rückflufskühler in der Siedetemperatur des Aethers erhalten. Nach dem Erkalten wurde unter der Glocke abfiltrirt, der Rückstand mit Aether nachgewaschen und nach dem Abdestilliren des Aethers aus dem Wasserbad die zurückbleibende Flüssigkeit rectificirt.

Zunächst wurde das bis 150° Uebergehende für sich aufgefangen und entfernt, sodann das von 150 bis 160°, das von 160 bis 180° und das bis circa 200° unter Braunfärbung und schliefslicher Harzbildung Destillirende je für sich aufgefangen. Bei der Rectification der den gröfsten Theil betragenden Mittelfraction zeigte sich bald, dafs die Hauptmenge derselben zwischen 170 und 175° überging, dafs also zwischen diesen Temperaturen ein constanter Siedepunkt zu vermuthen sei. Vorher und später Uebergehendes wurde zunächst weiter fractionirt und schliefslich das zwischen den angegebenen Temperaturgraden Erhaltene weiter der Destillation unterworfen. Der gröfste Theil desselben (8½ g) wurde so zwischen 173 und 174° übergehend gewonnen. Die hiermit angestellte Analyse ergab folgende Resultate :

0,275 g Substanz ergaben 0,1864 H_2O und 0,5267 CO_2.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52,5	52,3
H	7,5	7,6
O	40,0	—
	100,0.	

Das aus Aethylidenacetochlorhydrin und propionsaurem Silber dargestellte *Aethylidenacetatpropionat*, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_3H_5O\end{matrix}\right.$, stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche einen ähnlichen, schwach aromatischen Geruch besitzt wie die vorhergehenden Verbindungen. Es hat den Siedepunkt 178,6° (corrigirt) und das spec. Gew. 1,046 bei 15°. Der Brechungsexponent beträgt 1,402.

5^b) *Einwirkung von Aethylidenpropiochlorhydrin auf essigsaures Silber; Aethylidenpropionatacetat.*

Der Versuch wurde mit 80 g essigsaurem Silber und 60 g Aethylidenpropiochlorhydrin in ganz gleicher Weise wie der vorige ausgeführt. Bei der Rectification des erhaltenen Products wurde ebenfalls das bis 150° Destillirende zuerst aufgefangen und entfernt; sodann das bis 160°, das von 160 bis 180° und das von 180 bis circa 200° unter Verharzung des Rückstands Uebergehende je für sich gesammelt. Bei der erneuten Destillation der die Hauptmenge ausmachenden Mittelfraction zeigte sich auch hier, dafs zwischen 170 und 175° ein constanter Siedepunkt liegen mufste, und so wurde das vor 170° und das über 175° Uebergehende weiter rectificirt, bis Niedrigersiedendes und Höhersiedendes getrennt waren. Die so erhaltene Menge lieferte nach weiterer Fractionirung 5½ g von genau zwischen 173 und 174° Destillirendem. Die damit angestellte Analyse ergab folgende Resultate :

0,1765 g Substanz ergaben 0,1235 H_2O und 0,3387 CO_2.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52,5	52,4
H	7,5	7,8
O	40,0	—
	100,0.	

Das also so aus Aethylidenpropiochlorhydrin und essigsaurem Silber erhaltene *Aethylidenpropionatacetat*, $C_2H_4\begin{cases}OC_3H_5O\\OC_2H_3O\end{cases}$, stellt eine farblose Flüssigkeit von ebenfalls schwach aromatischem Geruch dar. Der Siedepunkt liegt bei 178,7° (corrigirt), das spec. Gew. beträgt 1,042 und der Brechungsexponent ist 1,4015.

Wenngleich die Mengen dieser gemischten Aethylidenäther im Verhältnifs zu den Mengen des zu ihrer Darstellung angewendeten Materials eine geringe war, so ist dieselbe doch so grofs gewesen, dafs mit absoluter Sicherheit festgestellt werden konnte, dafs diese Flüssigkeiten durch wiederholte fractionirte Destillation nicht weiter zerlegt werden können, sondern constant sieden, also wirkliche chemische Verbindungen darstellen. Die bei jeder erneueten Destillation eintretende Veränderung war nur die, dafs unter geringer Zersetzung eine schwache Gelbfärbung sich zeigte und unter Bildung von einer Spur Niedrigersiedendem, das den Geruch nach Aldehyd wahrnehmen liefs, etwas Höhersiedendes entstand.

Aus dieser wenn auch geringen Zersetzung der Verbindungen bei jeder erneuerten Destillation erklärt sich auch zum Theil die verhältnifsmäfsig geringe Ausbeute, zum anderen Theil wird dieselbe begreiflich, wenn man bedenkt, dafs durch Feuchtigkeit in der Hitze diese Verbindungen zersetzt werden, und das Hinzutreten solcher Feuchtigkeit am wenigsten da zu vermeiden ist, wo mit ätherischen Lösungen operirt werden mufs, oder gar Filtrationen solcher Lösungen nothwendig werden. Diese Umstände sind auch die Ursache, weshalb von den nicht gemischten, sondern einfachen Aethylidensauerstoffsäureäthern die berechnete Menge sich gleichfalls nicht erhalten läfst, sondern ein verhältnifsmäfsig nur ebenso geringer Theil, wie es bei den gemischten Aethylidenäthern der Fall ist.

Analyse, Siedepunkt, spec. Gewicht, Brechungsexponent und Geruch lassen die auf verschiedene Weise (wie unter 5[a] und 5[b]) erhaltenen gemischten Aethylidenäther als *völlig identisch* und nicht als metamer erscheinen. Diese Thatsache enthält aber den Beweis, dafs es einerlei ist, in welcher Reihenfolge die beiden Kohlenoxydaffinitäten durch zwei verschiedene Sauerstoffsäurereste neutralisirt werden; mit anderen Worten, dafs ein Unterschied zwischen ihnen nicht nachweisbar ist, somit also die *Kohlenoxydaffinitäten* einander *gleich* sein müssen.

Um die Richtigkeit dieses Resultats durch weitere Beispiele zu erhärten, wurden noch folgende Versuche ausgeführt.

6[a]) *Einwirkung von Aethylidenacetochlorhydrin auf buttersaures Silber; Aethylidenacetatbutyrat.*

121,5 g buttersaures Silber wurden unter den mehrfach geschilderten Bedingungen mit 73,8 g Aethylidenacetochlorhydrin umgesetzt. Bei der Analyse des erhaltenen Productes wurde zunächst alles unter 170° Siedende entfernt, sodann das von 170 bis 180°, von 180 bis 190° und das über 190° Uebergehende getrennt. Bei weiterer Behandlung dieser Portionen destillirte die gröfste Menge zwischen 186 und 187°. Die mit dieser $5^1/_2$ g betragenden Flüssigkeit angestellte Analyse gab folgendes Resultat :

0,2072 g Substanz ergaben 0,1565 H_2O und 0,4181 CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden
C	55,2	55,1
H	8,0	8,4
O	36,8	—
	100,0.	

Das aus buttersaurem Silber und Aethylidenacetochlorhydrin gewonnene *Aethylidenacetatbutyrat*, $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_4H_7O\end{cases}$, ist

farblos und von schwach aromatischem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 192,4 (corr.), das spec. Gewicht beträgt 1,016 bei 15°; der Brechungsexponent ist 1,4065.

6[b]) *Einwirkung von Aethylidenbutyrochlorhydrin auf essigsaures Silber; Aethylidenbutyratacetat.*

90 g essigsaures Silber wurde auf 79 g der Chlorverbindung einwirken gelassen. Die Erscheinungen bei der Rectification waren dieselben wie bei der vorigen Verbindung.

Es liefs sich ca. 4½ g der zwischen 186 und 187° destillirenden reinen Verbindung isoliren. Die Resultate der Analyse sind die folgenden:

0,1745 g Substanz ergaben 0,1787 H_2O und 0,4685 CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden
C	55,2	55,3
H	8,0	8,3
O	36,8	—
	100,0.	

Auch das aus essigsaurem Silber und Aethylidenbutyrochlorhydrin gewonnene *Aethylidenbutyratacetat,* $C_2H_4\begin{cases}OC_4H_7O\\OC_2H_3O\end{cases}$, ist farblos und von schwach aromatischem Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 192,8° (corr.), sein spec. Gewicht beträgt 1,013 bei 15° und sein Brechungsexponent ist 1,4065.

7[a]) *Einwirkung von Aethylidenacetochlorhydrin auf valeriansaures Silber; Darstellung von Aethylidenacetatvalerinat.*

In der mehrfach beschriebenen Weise liefs ich 80 g valeriansaures Silber auf 46 g Aethylidenacetochlorhydrin einwirken. Nach dem Abfiltriren vom Chlorsilber und Befreien der ätherischen Lösung vom Aether wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit der Rectification unterworfen, bei welcher sich reichliche Harzmassen abschieden.

Im Laufe der Fractionirungen ergab sich, dafs ich den Siedepunkt zwischen 189 und 196° vermuthen konnte; ich war also zunächst darauf bedacht, alles zwischen diesen Temperaturgraden Uebergehende heraus zu rectificiren. Ich bekam hiervon aber nur eine verhältnifsmäfsig geringere Menge wie sonst, da Höher- und Niedrigersiedendes jedesmal in ziemlicher Menge entstand. Um mehr Material zu schaffen wurden noch vier weitere Umsetzungen vorgenommen, im Ganzen 180 g valeriansaures Silber und circa 103 g Aethylidenacetochlorhydrin verarbeitet. Aus der durch diese neuen Umsetzungen gewonnenen Flüssigkeit wurde nun ebenfalls alles zwischen 189 und 196° Uebergehende heraus rectificirt und mit der erst erhaltenen Menge vereinigt.

Bei dem Versuche, die in dieser Flüssigkeitsmenge enthaltene reine Verbindung zu isoliren, erhielt ich bei jedesmaliger Rectification verhältnifsmäfsig so beträchtliche Mengen an Höher- und Niedrigersiedendem, dafs es nicht zweifelhaft war, das Acetovalerianat, als die unter den gemischten Aethern am höchsten siedende Verbindung, zersetze sich mehr als die übrigen bei der Destillation und zwar in Aethylidendiacetat und Aethylidendivalerianat. Es hat diese Vermuthung durch den Versuch ihre Bestätigung gefunden, denn, als ein zwischen 194 und 199° übergegangener Theil in ein Rohr eingeschlossen und während 10 Stunden auf 220° erhitzt wurde, war fast die ganze Menge des gemischten Aethers in die zwei genannten einfachen Aether übergeführt worden. Ihre Trennung durch Rectification gelang sehr leicht. Ich habe diesen Versuch zweimal mit demselben Erfolg ausgeführt.

Aus diesem Grund läfst sich der Siedepunkt des *Aethylidenacetatvalerianats*, $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_5H_9O\end{cases}$, nicht genau angeben. Durch die Analysen von bei etwas veränderten Temperaturen Uebergehenden hat sich gezeigt, dafs die zwischen 194 und

199° destilirende Parthie diejenige ist, welche am meisten von der reinen Verbindung enthält, wie die folgenden Resultate zeigen :

	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden			
		192 bis 195°	194 bis 199°	199 bis 200°	201 bis 203°
C	57,5	57,3	57,5	58,7	59,7
H	8,5	8,5	8,7	9,0	9,3
O	34,0	—	—	—	—
	100,0.				

Um mich weiter zu vergewissern, dafs das zwischen diesen Temperaturen Destillirende auch nach erneuten Rectificationen immer noch dieselbe Zusammensetzung besitzt, habe ich mit der ersten Substanzmenge noch wiederholte Rectificationen ausgeführt und schliefslich das wieder zwischen 194 und 199° Destillirende abermals analysirt. Gefunden wurden jetzt wieder 57,5 pC. Kohlenstoff und 8,8 pC. Wasserstoff.

Die zwischen 194 und 199° übergegangene Substanz besafs das spec. Gewicht 0,991 bei 15° und den Brechungsexponenten 1,408.

7b) *Einwirkung von Aethylidenvalerochlorhydrin auf essigsaures Silber; Aethylidenvalerianatacetat.*

In drei verschiedenen Umsetzungen wurden im Ganzen 119 g essigsaures Silber mit 114 g Aethylidenvalerochlorhydrin behandelt. Bei der Rectification konnte ich, sowohl bezüglich der Siedepunktsverhältnisse, als auch der stetigen Zersetzbarkeit, dieselben Beobachtungen machen, welche ich bei der vorigen Verbindung gemacht habe. Ich verfuhr denn auch genau so wie dort angegeben, rectificirte den zwischen 194 und 199° übergehenden Antheil heraus und unterwarf denselben unmittelbar darnach einer ersten Analyse und alsdann einer zweiten, nachdem derselbe wiederholt rectificirt worden war.

1. 0,2694 g Substanz ergaben 0,207 H_2O und 0,5677 CO_2.

2. 0,2390 g Substanz ergaben 0,1898 H_2O und 0,4937 CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_4$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	57,5	57,5	57,5
H	8,5	8,5	8,8
O	34,0	—	—
	100,0.		

Es war also auch hier die Sicherheit vorhanden, dafs der zwischen 194 und 199° übergehende Antheil das reine *Aethylidenvalerianatacetat*, $C_2H_4\begin{cases}OC_5H_9O\\OC_2H_3O\end{cases}$, enthält, dessen spec. Gewicht zu 0,991 und dessen Brechungsexponent zu 1,4075 gefunden wurde.

Analyse, Siedepunkt, specifisches Gewicht, Brechungsexponent und *Geruch* liefern also den Beweis, dafs die auf verschiedene Weise dargestellten Acetobutyroäthylidenäther und Acetovalerianoäthylidenäther je unter sich ebenfalls nicht metamer, sondern *identisch* sind.

Ein Versuch das Aethylidenacetatcapronat, bei welchem eine noch gröfsere Unbeständigkeit als bei dem Acetovalerianat vorausgesetzt werden mufste, darzustellen, wurde unterlassen, wohl aber wurden Versuche ausgeführt, um ein Formiatacetat zu erhalten. Da das Silberformiat nicht existirt, so wurde an seiner Statt Bleiformiat zur Reaction verwendet. Es wurden 2 g Aethylidenacetochlorhydrin mit 3 g ameisensaurem Blei, da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung nicht beobachtet werden konnte, in eine Röhre eingeschlossen und 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der feste Inhalt erschien darauf schwarz gefärbt und es hatte sich eine Flüssigkeitsschicht abgesetzt, während anfänglich die flüssige Chlorverbindung vom Bleiformiat vollkommen aufgesogen worden war. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck, der von einem Gase herrührte, welches sich, mit blauer Flamme bren-

nend, als Kohlenoxyd charakterisirte. Die Flüssigkeit wurde destillirt, sie besafs alle Eigenschaften der Ameisensäure.

Es scheint also die Umsetzung mit dem Bleisalz so schwierig vor sich zu gehen, dafs eher die Zersetzung des Aethylidenacetochlorhydrins unter Chlorwasserstoffbildung eintritt. Auch bei einer Wiederholung des Versuches mit reiner Chlorverbindung und völlig trockenem Bleisalz konnte nur dasselbe Resultat erhalten werden.

Dieses Verhalten steht in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dafs bei der Einwirkung von Aethylidenacetochlorhydrin auf Bleiacetat, wie oben berichtet wurde, eine vollständige Umsetzung gleichfalls nicht stattfindet.

Die folgende Tabelle, in welcher die Aethylidenäther der Sauerstoffsäuren ihren Eigenschaften nach zusammengestellt sind, zeigt :

1) Einer Zunahme um CH_2 im Säurerest entspricht eine Erhöhung des Siedepunktes um etwa 14°; mit Ausnahme der Valerianatverbindung, weil gewöhnliche Valeriansäure (Isobutylessigsäure) und nicht normale verwandt wurde. Hier beträgt die Siedepunktsdifferenz nur etwa 10°.

2) Die spec. Gewichte nehmen in dem Mafse ab, als der Kohlenstoffgehalt der Säurereste sich vergröfsert, dagegen nehmen

3) die Brechungsexponenten mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte der Säuren zu.

Verbindung	Siedepunkt corr.	Spec. Gew. bei + 15°	Brechungsexponent bei + 28,2°
Aethylidendiacetat . . .	168,4°	1,073	1,399
Aethylidenacetatpropionat . ⎧	178,6°	1,046	1,402
Aethylidenpropionatacetat . ⎩	178,7°	1,042	1,4015
Aethylidendipropionat . .	192,2°	1,020	1,407
Aethylidenacetatbutyrat . ⎧	192,4°	1,016	1,4065
Aethylidenbutyratacetat . ⎩	192,8°	1,013	1,4065
Aethylidendibutyrat . .	215,5°	0,9855	1,411
Aethylidenacetatvalerianat ⎧	194—199° *)	0,991	1,408
Aethylidenvalerianatacetat ⎩	194—199° *)	0,991	1,4075
Aethylidendivalerianat . .	225,0°	0,947	1,414

*) uncorrigirt.

Die wesentlichsten Resultate dieser im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche sind folgende :

1) es existiren keine gemischten Acetale, an ihrer Stelle treten vielmehr immer die zwei einfachen auf;

2) die gemischten Sauerstoffsäureäther des Aethylidenalkohols dagegen können dargestellt werden;

3) es ist für die letzteren einerlei, in welcher Reihenfolge die Sauerstoffsäurereste eintreten, es entstehen immer *identische* Verbindungen.

4) Daraus folgt, dafs die *beiden „Kohlenoxydaffinitäten“* nicht verschieden von einander, sondern unter sich *gleich* sind.

Ueber das Oleum Cynae; ein Beitrag zur Kenntnifs der Terpene:

von *O. Wallach* und *W. Brass.*

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 10. August 1884.)

Die bisher über das Oleum Cynae vorliegenden Untersuchungen haben zu einer vollständigen Klarheit über die in demselben enthaltenen Hauptbestandtheile nicht geführt. Während Völckel*) das Vorhandensein einer Verbindung $C_{12}H_{10}O$ im Wurmsamenöl annahm, hielt Kraut**) dafür, dafs ein Gemenge einer Verbindung $C_{10}H_{18}O$ mit einem Kohlenwasserstoff, vielleicht $C_{10}H_{16}$, vorliege. Faust und Homeyer***), welche sich zuletzt mit dem Gegenstand beschäftigt zu haben scheinen, verzichten darauf, eine Formel aus den Zahlen zu berechnen, welche sie selbst und andere Forscher bei der Analyse des rectificirten Oels erhielten, stellen aber mit Entschiedenheit die Existenz des Cynen, d. h. des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ in Abrede, welchen Völckel, Kraut sowie Wahlfors und Gräbe aus dem Oleum Cynae erhalten zu haben angeben. Faust und Homeyer sind der Ansicht, dafs der als Cynen beschriebene Körper mit dem gewöhnlichen Cymol identisch sei.

Da uns nun durch die freundliche Zuvorkommenheit des Herrn Dr. Adolph Böhringer, dem wir an dieser Stelle dafür unseren besten Dank sagen, eine gröfsere Quantität Oleum Cynae zu Gebote stand, haben wir zur Klärung der

---

*) Diese Annalen 87, 312.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, 460.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1429.

vorhandenen Meinungsdifferenzen und um die Reactionsfähigkeit der das Wurmsamenöl zusammensetzenden Körper näher zu erforschen, die Untersuchung begonnen, deren erste Resultate wir im Folgenden mittheilen.

Das bezogene Rohöl hatte eine gelblich-braune Farbe und den bekannten unangenehmen Geruch des ungereinigten Wurmsamenöls. Das spec. Gewicht des über Calciumchlorid getrockneten Präparats betrug 0,92715 bei 16°. Bei der Destillation aus gewöhnlichem Fractionskolben *) wurde ein ganz geringer niedrig siedender, acetonartig riechender, Silbernitrat reducirender Vorlauf erhalten. Bis 180° destillirten etwa 53 pC. der Gesammtflüssigkeit über, bis 185° etwa 85 pC., bis 205° etwa 96 pC. Bei einer nochmaligen Fractionirung dieser Antheile (von denen der bis 180° siedende als Fraction I, der von 180 bis 185° siedende als Fraction II, der von 185 bis 205° siedende als Fraction III bezeichnet werden soll) unter Anwendung einer Dephlegmationsröhre konnten selbst aus der Fraction III noch erhebliche Mengen bis 180° siedenden Products erhalten werden und die Hauptmenge der Flüssigkeit stellte ihren Siedepunkt bei 176 bis 178° ein. Das spec. Gewicht des bei dieser Temperatur siedenden Oels betrug 0,92067 bei 16°.

Was die analytischen Resultate anlangt, so war von vorn herein nicht zu erwarten, dafs die Rohfractionen Zahlen liefern würden, welche einen Schlufs auf die Zusammensetzung der darin enthaltenen Verbindungen erlauben möchten, zumal die Beobachtung gemacht wurde, dafs das Wurmsamenöl Wasser in sehr reichlicher Menge zu lösen vermag und von einem Wassergehalt nicht leicht zu befreien ist.

Einige Orientirungsanalysen, welche mit den Rohfrac-

---

*) Das *Thermometer ganz in Dampf*, was auch für alle späteren Siedepunktsangaben gilt.

tionen I, II, III ausgeführt wurden, gaben indefs das immerhin beachtenswerthe Resultat, dafs der Kohlenstoffgehalt der niedrig siedenden Antheile der Substanz höher ist als derjenige der hochsiedenden. Es wurde gefunden in :

	Fraction I		Fraction II		Fraction III		
C	79,12	79,16	78,50	78,46	77,86	77,88	77,84 pC.
H	11,70	11,80	11,64	11,63	11,65	11,70	11,75 „

Die Analyse der sorgfältiger rectificirten Antheile der Fraction I, welche, wie oben bemerkt, bei 176 bis 178⁰ sieden und den Hauptbestandtheil des Products ausmachen, gab folgende Zahlen :

0,2055 g gaben 0,5899 CO_2 = 78,30 pC. C.

0.2055 g „ 0,2151 H_2O = 11,63 „ H.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{10}H_{18}O$, welche verlangt 77,90 pC. C; 11,71 pC. H. Es wurde nun noch aus Fraction III der höher siedende Antheil herauszudestilliren versucht. Ein Präparat von constantem Siedepunkt wurde nicht erhalten, die Analyse einer bei 217⁰ siedenden Parthie ergab :

0,2451 g lieferten 0,6818 CO_2 = 75,88 pC. C.

0,2451 g „ 0,2390 H_2O = 10,85 „ H.

Die erhaltenen Resultate rechtfertigten den vorläufigen Schlufs, der dann auch durch die weitere Untersuchung Bestätigung fand, dafs das Oleum Cynae aus einer sauerstoffhaltigen Verbindung $C_{10}H_{18}O$ bestehe, welcher gewisse Mengen eines Kohlenwasserstoffs von sehr ähnlichem Siedepunkt und kleine Mengen einer an Sauerstoff reicheren, höher siedenden Verbindung beigemengt sind.

Nach diesem Ergebnifs war es die erste Aufgabe für eine weitere Untersuchung, die Verbindung $C_{10}H_{14}O$ in reinem Zustande aus dem Gemenge zu isoliren. Eine solche Trennung durch blofse fractionirte Destillation zu bewerkstelligen, mufste aussichtslos erscheinen, um so mehr als alle früheren Forscher, welche sich mit dem Gegenstand beschäftigt haben, auf diesem

Wege augenscheinlich zu keinem reinen Product gelangt waren. Andere Mittel waren in Anwendung zu bringen. Für den gedachten Zweck brauchar erwies sich nun eine Verbindung, welche schon von Völckel beobachtet, ihrer grofsen Unbeständigkeit wegen aber nicht weiter untersucht worden war.

Leitet man nämlich in gut abgekühltes Oleum Cynae Salzsäuregas, so erstarrt die Masse zu einem Brei sehr zerfliefslicher Krystalle. Isolirt man diese in geeigneter Weise und bringt sie mit Wasser oder mit Alkalien zusammen, so wird eine *ganz einheitliche* Verbindung regenerirt, welche dieselben Eigenschaften zeigt, wie die Hauptfraction das Oleum Cynae. Um jene Salzsäureverbindung zu gewinnen, wurde in folgender Weise verfahren :

Es wurden drei genau in einander passende Glascylinder (grofse Reagensröhren) hergestellt, von denen der mittlere einen siebförmig durchlöcherten Boden hatte. Nachdem dieser Cylinder in den gröfsten, als Mantel dienenden gestellt war, wurde er bis etwa dreiviertel mit rectificirtem*) Wurmsamenöl gefüllt, die Gefäfse in eine gute Kältemischung gestellt und nun trockenes Salzsäuregas in die Flüssigkeit eingeleitet. Dieselbe färbt sich erst roth, dann dunkel und erstarrt schliefslich zu einem Krystallmagma. Nun wurde der dritte in die siebförmig durchlöcherte Röhre genau einpassende Cylinder auf die Krystallmasse aufgesetzt und zum Auspressen derselben als Stempel benutzt. Die von der Salzsäure nicht angegriffene Flüssigkeit läuft in den Mantel-Cylinder ab und in der Siebröhre bleiben meist noch röthlich gefärbte, aber ziemlich trockene Krystalle. Diese wurden mit Wasser übergossen, wobei sie unter Absonderung eines Oels schnell zerfliefsen, das Oel wurde sodann mit Wasserdampf destillirt, getrocknet

*) Die höchst siedenden Antheile des Oels färben sich stark beim Einleiten von HCl, setzen aber keine Krystalle ab.

und nochmals einer entsprechenden Behandlung mit Salzsäure ausgesetzt. Die Salzsäureverbindung, die nun erhalten wurde, war nur noch sehr wenig gefärbt und bei nochmaliger Zersetzung mit Wasser und Wiederholung der eben beschriebenen Operation wurde schliefslich eine schneeweifse Krystallmasse erhalten. Das daraus nach der Abscheidung mit Wasser und Destillation mit Wasserdampf erhaltene Oel wurde zur Entfernung der ziemlich hartnäckig anhaftenden Salzsäure mit alkoholischem Kali erwärmt, bis jede Salzsäurereaction verschwunden war. Das nochmals mit Wasserdämpfen übergetriebene Oel wurde getrocknet und zeigte bei der Rectification einen *Siedepunkt von 176 bis 177°* und ein spec. Gewicht von 0,92297 bei 16°.

0,2103 g gaben 0,6009 CO_2 und 0,2214 H_2O.
0,1921 g „ 0,5479 „ „ 0,2025 „

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$	Gefunden	
C	77,90	77,94	77,82
H	11,71	11,70	11,71.

Die Dampfdichtebestimmung der Substanz ergab 5,1168 (ber. 5,332).

Der aus der Salzsäureverbindung des Wurmsamenöls regenerirten Substanz kommt also unzweifelhaft die Formel $C_{10}H_{18}O$ zu, d. h. sie ist isomer mit dem Borneol und soll fortan *Cyneol* genannt werden. Das Cyneol ist eine characteristisch und zwar nicht unangenehm campherähnlich riechende Flüssigkeit von dem oben angegebenen spec. Gewicht und Siedepunkt. Optisch ist es *inactiv.* Während nun alle sonstigen Eigenschaften des Cyneols darauf hindeuteten, dafs es völlig identisch sei mit dem im Oleum Cynae enthaltenen Hauptbestandtheil, konnte das optische Verhalten daran Zweifel erwecken. Kraut und Wahlfors haben nämlich das Drehungsvermögen des rectificirten Wurmsamenöls untersucht und eine Ablenkung um 2,1° nach links gefunden. Es war

mithin möglich, dafs durch die Behandlung mit Salzsäure das Oel eine Veränderung seiner physikalischen Beschaffenheit erlitten hatte. Eine nähere Untersuchung überzeugte aber vom Gegentheil.

Es wurden nämlich die drei oben erwähnten Rohfractionen Oleum Cynae auf ihr optisches Verhalten untersucht und für eine 200 mm lange Röhre des Wild'schen Polaristrobometers die Ablenkung gefunden: für Fraction

I (Siedep. bis 180°)	II (180 bis 185°)	III (185 bis 205°)	
1,99°	4,18°	9,7°	nach links.

Die aus Fraction I mit Hülfe eines Dephlegmators herausdestillirte Portion, welche einen constanten Siedepunkt bei 176 bis 178° zeigte und bei der Analyse auf Cyneol ziemlich gut stimmende Zahlen ergeben hatte, lenkte aber nur noch um 0,33° ab.

Daraus geht wohl zur Genüge hervor, dafs die Activität des rohen Oleum Cynae durch die Gegenwart hochsiedender Stoffe bedingt ist, dafs sie abnimmt in dem Mafse als man diese Stoffe entfernt und dafs der Hauptbestandtheil des Rohöls optisch auch unwirksam ist.

Der charakteristische Bestandtheil des Wurmsamenöls ist mithin das Cyneol von den Eigenschaften, welche oben für die durch Salzsäure gereinigte Verbindung angegeben worden sind.

Die Reactionen dieser Verbindung sind nun eingehender studirt worden.

Was zunächst das Verhalten gegen *Oxydationsmittel* angeht, so liefert *reines* Cyneol beim Kochen mit Salpetersäure von 1,15 spec. Gewicht neben niederen Fettsäuren wesentlich *Oxalsäure* und keine aromatische Säuren, Chromsäuren verbrennt es leicht vollkommen.

Dem durch blofse Rectification aus dem Oleum Cynae abgeschiedenen Cyneol haften immer noch in gewisser Menge

Kohlenwasserstoffe ($C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{14}$) an : daher liefert es bei der Oxydation mit Salpetersäure von 1,15 immer mehr oder weniger *Toluylsäure* oder *Terephtalsäure*, wie durch eine Reihe von Versuchen festgestellt wurde. Die sich theilweise widerstreitenden Angaben früherer Forscher über die Oxydationsproducte des Wurmsamenöls finden in dem Gesagten ihre ausreichende Erklärung.

Verhalten des Cyneols gegen Halogenwasserstoffsäuren.

Cyneol und Chlorwasserstoffsäure.

In welcher Weise die Vereinigung von Cyneol mit Chlorwasserstoffsäure am zweckmäſsigsten bewirkt wird, ist bereits erwähnt worden und ebenso, daſs schon Völckel die Verbindung unter Händen hatte, ohne sie näher zu studiren. Völckel sagt*) : „Es war nicht möglich diese lose Verbindung des Wurmsamenöls mit Salzsäure zu analysiren und daraus das Aequivalent des Wurmsamenöls zu bestimmen.“ Nichtsdestoweniger gelingt es die Verbindung in analysirbarem Zustande abzuscheiden, wenn man ihre Schwerlöslichkeit in Petroleumäther benutzt. Am zweckmäſsigsten verfährt man so, daſs man ganz reines Cyneol mit dem gleichen Volum Petroleumäther versetzt und in das sehr gut abgekühlte Gemisch Salzsäure einleitet. Die sich dann abscheidenden schönen weiſsen Krystalle werden sehr schnell mit Hülfe eines trockenen Luftstroms abgesaugt, dann zwischen Flieſspapier abgepreſst und eine entsprechende Menge in einem mit Glasstöpsel versehenen Gefäſs zur Analyse abgewogen. Die Chlorbestimmung wurde nach Carius ausgeführt und lieferte folgendes Resultat :

0,2334 g gaben 0,0946 AgCl.
0,2052 „ „ 0,0812 „

---

*) Diese Annalen **87**, 315.

	Berechnet für $(C_{10}H_{18}O)_2 . HCl$	Gefunden	
Cl	10,29	10,02	9,79.

Wenn man diese Analysen, die in der kälteren Jahreszeit*) durch neue Bestimmungen controlirt werden sollen, zu Grunde legt, so ergiebt sich für die Salzsäureverbindung des Cyneols die einigermaſsen auffallende Formel $(C_{10}H_{18}O)_2 . HCl$.

Daſs die Substanz bei der Behandlung mit Wasser in ihre Componenten zerfällt, ist bereits angegeben worden. Eine Zerlegung in ganz anderem Sinn findet statt, wenn man unter Abschluſs von Feuchtigkeit dieselbe für sich erhitzt. In diesem Falle bilden sich, wenn man die Operation im zugeschmolzenen Rohr vorgenommen hat, zwei Schichten, von denen die eine aus einer sauerstoffreien Verbindung, die andere aus einer wässerigen Lösung von Salzsäure besteht. Zur Gewinnung der ersteren wurde das Product mit Wasserdämpfen übergetrieben und da es auf diese Weise nicht vollständig von anhaftenden Chlorverbindungen zu befreien war, mit etwas alkoholischem Kali erwärmt, nochmals mit Wasserdämpfen übergetrieben, getrocknet und rectificirt.

Der Siedepunkt der so gereinigten Verbindung wurde bei 179°, das spec. Gewicht zu 0,85959 gefunden.

0,1766 g gaben 0,5638 CO_2 und 0,1833 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden
C	88,2.	87,30
H	11,79	11,54.

Es bewirkt mithin die Salzsäure in der Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2 . HCl$ augenscheinlich eine Wasserabspaltung aus dem darin enthaltenen Cyneol nach der Gleichung:

$$(C_{10}H_{18}O)_2HCl = 2 H_2O + HCl + 2 C_{10}H_{16}.$$

---

*) Im Sommer sind die Analysen wegen den hygroskopischen Eigenschaften und der Zersetzbarkeit des Körpers nicht wohl ausführbar.

Nach dieser Beobachtung lag es auf der Hand, dafs man wahrscheinlich das Wurmsamenöl dadurch würde in einen Kohlenwasserstoff*) $C_{10}H_{16}$ überführen können, dafs man in das kochende Oel gasförmige Salzsäure einleitete. Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt. Rectificirtes Oleum Cynae wurde an aufsteigendem Kühler zum Kochen erhitzt und gleichzeitig trockenes Salzsäuregas in die Flüssigkeit eingeführt. Sehr bald machte sich eine so lebhafte Wasserabspaltung bemerklich, dafs das ruhige Kochen dadurch beeinträchtigt wurde. Die Operation wurde daher unterbrochen, nach dem Erkalten das gebildete Wasser entfernt und nun von neuem unter Einleiten von HCl erhitzt, das wiederum abgespaltene Wasser nach einiger Zeit abermals entfernt und so fort bis gar keine Wasserabspaltung mehr stattfand. Das rückbleibende Oel wurde von beigemengten chlorhaltigen Producten gereinigt wie eben angegeben und analysirt.

0,2150 g gaben 0,6932 CO_2 und 0,2249 H_2O.
0,2479 „ „ 0,8000 „ „ 0,2580 „

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden	
C	88,21	87,91	88,02
H	11,79	11,62	11,60.

Das spec. Gewicht des analysirten Kohlenwasserstoffs wurde zu 0,85652 gefunden.

Aus diesen Analysen geht hervor, dafs thatsächlich aus dem Cyneol mit Hülfe von Salzsäure ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ gewonnen werden kann, aber augenscheinlich in nicht ganz reinem Zustande, wie der etwas zu niedrig gefundene Wasserstoffgehalt andeutet. Da das Cymol $C_{10}H_{14}$ 89,53 pC. C und 10,47 pC. H verlangt, ist beiläufig nicht daran zu denken, dafs irgend wie erhebliche Mengen von diesem Kohlenwasserstoff dem analysirten Product hätten beigemengt sein

*) Beziehungsweise dessen durch Alkali zerlegbare *Salzsäureverbindung*, für deren Existenz verschiedene Anzeichen vorliegen, die aber noch nicht näher untersucht worden ist.

können. Eher ist an die Anwesenheit kleiner Mengen nicht veränderten Cyneols zu denken.

Cyneol und Bromwasserstoffsäure verhalten sich sehr ähnlich zu einander wie Cyneol und Chlorwasserstoffsäure. Das unter geeigneten Bedingungen entstehende unbeständige krystallisirte Product ist nicht näher untersucht worden.

Cyneol und Jodwasserstoffsäure.

Das Verhalten der Jodwasserstoffsäure gegen Cyneol weicht interessanter Weise von dem der anderen Halogenwasserstoffsäuren ab. Leitet man trockene Jodwasserstoffsäure*) in gut abgekühltes Cyneol**) ein, so sieht man wie sich zunächst eine feste Verbindung von sehr geringer Beständigkeit bildet. Vermuthlich entspricht sie in ihrer Zusammensetzung dem erst beschriebenen Salzsäureproduct. Fährt man nun mit dem Einleiten der Jodwasserstoffsäure fort, so färbt sich das angewandte Oel und es findet eine merkliche Temperaturerhöhung statt. Schliefslich erstarrt die Masse zu einem dicken braun gefärbten Krystallbrei, während gleichzeitig das Auftreten von Wasser sich bemerklich macht.

Die Reinigung der so entstandenen verhältnifsmäfsig sehr beständigen Krystalle bot anfangs einige Schwierigkeiten; dieselben wurden aber durch Anwendung des folgenden Verfahrens überwunden, welches innerhalb weniger Minuten die Ueberführung des Rohproducts in ein für die Analyse hinlänglich reines Präparat ermöglicht. — Die aus der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle werden auf einem mit Glaswolle lose verschlossenen Trichter gebracht und die anhaftende Mutterlauge mit Hülfe einer Saugpumpe entfernt. Die durch Absaugen

---

*) Die Jodwasserstoffsäure wurde zu dem Zweck nach dem empfehlenswerthen Verfahren von Crismer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 649) bereitet.

**) Einfach rectificirtes Oleum Cynae eignet sich für diesen Versuch schon sehr gut.

von dem anhaftenden Oel *vollständig* befreite und durch Zerdrücken mit einem Spatel nöthigenfalls zerkleinerte Masse wäscht man sodann, indem man das Durchsaugen von Luft fortsetzt, mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol löst unter diesen Umständen sehr wenig von dem Product, entfernt aber die anhaftenden braunen Verunreinigungen und eine schneeweifse Masse bleibt zurück, die auf porösen Platten oder zwischen Fliefspapier abgeprefst und sodann aus warmem Petroleumäther umkrystallisirt wird.

Man erhält so grofse, durchsichtige, mitunter prachtvoll ausgebildete rhombische Krystalle, deren Form zu bestimmen Herr Prof. v. Lasaulx die grofse Freundlichkeit hatte. Tafelförmig ausgebildete Krystalle weisen die Flächen $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \bar{P}$ und $\bar{P}$ auf. Die Polkantenwinkel der Pyramide ergaben sich zu 125°17′ und 105°27′, woraus sich das Axenverhältnifs

$$a : b : c' = 0{,}7588 : 1 : 0{,}7074$$

berechnet. Die Ebene der optischen Axen steht normal zu dem tafelförmig ausgebildeten Makropinakoïd $\infty \bar{P} \infty$ und parallel der kürzeren Diagonale.

Die Analyse der einen Tag über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab *) :

1. 0,1710 g gaben 0,2049 AgJ.
2. 0,1895 g „ 0,2264 „
3. 0,2030 g „ 0,2428 „
4. 0,2687 g „ 0,3043 CO_2 und 0,1088 H_2O.
5. 0,2905 g „ 0,3273 „ „ 0,1216 „.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}J_2$	Gefunden		
C	30,63	30,89	30,74	—
H	4,61	4,50	4,64	—
J	64,76	64,77	64,44	64,68.

*) Die Analyse 1 ist nach Carius, 2 und 3 durch directe Fällung der in Alkohol gelösten Substanz mit Silbernitrat ausgeführt.

Dieser Jodverbindung kommt danach die Formel $C_{10}H_{18}J_2$ zu und sie mufs aus dem Cyneol entstanden gedacht werden nach der Gleichung :

$$C_{10}H_{18}O + 2\,HJ = H_2O + C_{10}H_{18}J_2.$$

Das Jodid ist in Wasser ganz unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter (unter theilweiser Zersetzung) in heifsem; Silbernitrat fällt aus dieser Lösung alles Jod aus. Von Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol, Petroläther wird es leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 78,5°, über 84° erhitzt zersetzen sie sich unter Jodabscheidung. Eine entsprechende Zersetzung tritt auch schon beim Aufbewahren des Präparats innerhalb weniger Tage ein. Die Krystalle werden dabei zunächst braun und zerfliefsen dann zu einer tiefbraun gefärbten Flüssigkeit. Beim Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr vollzieht sich diese Umwandlung sehr schnell. Die dabei entstehenden Producte sollen später untersucht werden.

Erwärmt man das Jodid mit alkoholischen Lösungen der Alkalien, so spaltet sich daraus Jodwasserstoffsäure ab. Am glattesten vollzieht sich die Umsetzung unter Anwendung von Anilin. Es entsteht dabei nach der Gleichung

$$C_{10}H_{18}O_2 = 2\,HJ + C_{10}H_{16}$$

der Kohlenwasserstoff *Cynen*, $C_{10}H_{16}$, von dem weiter unten die Rede sein soll.

Verhalten des Cyneol gegen die Halogene.

Bei der Einwirkung von *Chlor auf Cyneol* wurden keine bemerkenswerthen Resultate erhalten.

Brom wirkt auf Cyneol energisch ein. Läfst man beide Substanzen direct zu einander fliefsen, so entstehen unter starker Erwärmung ölartige Producte unerquicklicher Natur. Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man zu dem mit Petroleumäther verdünnten und mit Eis gut abgekühlten

Cyneol*) tropfenweise Brom hinzufliefsen läfst. Die Farbe des Broms verschwindet anfangs, bald entsteht aber bei fortgesetzter Bromzufuhr ein ziegelrother Niederschlag. Wird von diesem abfiltrirt, so scheiden sich aus dem Filtrat nach kurzer Zeit prachtvolle rothe prismatische oder nadelförmige Krystalle ab. Die Analyse der Substanz ist ziemlich schwierig auszuführen, da sie sich leicht unter Bromabgabe zersetzt. Gut übereinstimmende Resultate sind daher, zumal bei Sommertemperatur, schwer zu erzielen. Die bisher ausgeführten Analysen lassen jedoch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs wenigstens der Hauptmenge nach**) der Substanz die Formel $C_{10}H_{18}O \cdot Br_2$ zukommt.

0,1895 g des direct ausgeschiedenen ziegelrothen Niederschlags, welcher schnell auf einem Filter gesammelt und abgeprefst worden war, gaben 0,2280 BrAg.

0,1445 g der aus dem Filtrat der analysirten Substanz abgeschiedenen Krystalle gaben 0,1820 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O \cdot Br_2$	Gefunden	
Br	50,94	51,20	53,60.

Die Farbe und das ganze Verhalten deutet darauf hin, dafs in dieser Verbindung ein Brom-*Additionsproduct* vorliegt. In Wasser ist das Bromid unlöslich. An wässerige Lösungen von Silbernitrat und an die Alkalien giebt es leicht alles Brom ab. Bringt man es z. B. mit alkoholischem Kali zusammen und erwärmt schwach, so tritt Entfärbung und Abscheidung von Bromkalium ein. Mit Wasserdämpfen kann aus dem Reactionsproduct ein Oel abgetrieben werden, das am Geruch,

---

*) Einfach rectificirtes Oleum Cynae kann für die Gewinnung des Bromids mit Vortheil benutzt werden.

**) Der Umstand, dafs in einigen Fällen mehr, in anderen weniger Brom gefunden wurde, macht die Annahme möglich, dafs das Cyneol Bromadditionsproducte verschiedener Zusammensetzung bilden kann. Eine Untersuchung darüber mufs auf die kühlere Jahreszeit verschoben werden.

Siedepunkt und an der Eigenschaft unter den oben angegebenen Bedingungen mit Brom wieder ein rothes Bromadditionsproduct zu liefern als rückgebildetes Cyneol erkannt wurde.

Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt das Bromid, wenn man es in gut verschlossenen Gefäfsen sich selbst überläfst. Je nach der zufällig vorhandenen Temperatur schneller oder langsamer zerfliefst nämlich das vorher ganz trockene Präparat zu einer klaren dicken, anfangs gelblichroth gefärbten, später vollständig farblosen Flüssigkeit, über der sich im Lauf der Zeit eine wässerige Schicht absondert.

Eine Abspaltung von (stark mit Bromwasserstoffsäure gesättigtem) Wasser findet schnell statt, wenn man das freiwillig zerflossene oder das ursprüngliche Bromid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

Wasserdampf treibt aus dem zerflossenen Bromid ein bromhaltiges Oel über, das theils leichter, theils schwerer als Wasser ist, während harzige Producte im Rückstand bleiben. Eine einheitliche Verbindung war aus diesem Gemenge nicht herauszuarbeiten. Aufklärung über die Art der Reaction verschaffte aber eine andere Beobachtung.

Läfst man nämlich die Bromverbindung $C_{10}H_{18}OBr_2$ an einem recht kühlen Ort in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit stehen, so macht sich nach dem Zerfliefsen in der syrupösen Flüssigkeit die Ausscheidung weifser Krystallschüppchen bemerklich. Von dem anhaftenden Oel lassen sich dieselben durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol befreien. Zur weiteren Reinigung wurden sie anfangs in Chloroform gelöst und aus der Lösung durch Alkoholzusatz gefällt. Die so erhaltenen schneeweifsen Krystallblättchen schmolzen bei 122,5° und schienen ganz rein zu sein. Die Analyse lehrte aber das Gegentheil, denn aus den gefundenen Zahlen :

	I.	II.	
Br	66,3	66,0	pC.,
H	3,51	3,59	„
C	30,4	30,2	„

läfst sich keine rationelle Formel für die Verbindung herleiten. Sie wurde daher durch fractionirte Krystallisation aus einem Gemenge von Chloroform und Petroläther zu reinigen versucht, was auch vollständig gelang. Es wurden auf diesem Wege durchsichtige rhombische Krystalle von durchaus einheitlichem Habitus erhalten, welche bei 125,5° schmolzen und aus den letzten Mutterlaugen schlecht krystallisirende, bei etwa 112° schmelzende Producte. Die niedriger schmelzenden Krystalle erwiesen sich als bromärmer (64,32 pC. Br), die bei 125,5° schmelzenden gaben bei der Analyse folgende Resultate :

0,3285 g gaben 0,3227 CO_2 und 0,0860 H_2O.
0,1702 g „ 0,2819 AgBr.
0,2609 g „ 0,2525 CO_2 und 0,0894 H_2O.

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_{10}H_{12}Br_4$	$C_{10}H_{14}Br_4$	$C_{10}H_{16}Br_4$		
C	26,56	26,44	26,32	26,79	26,41
H	2,66	3,09	3,52	2,92	3,80
Br	70,78	70,47	70,16	70,50	—

Es liegt also hier das *Tetrabromid* eines Kohlenwasserstoffs vor und zwar ist dasselbe, wie weiter unten gezeigt werden wird, *identisch mit einer bei der Bromirung des Cynens* $C_{10}H_{16}$ *sehr leicht entstehenden und für diesen Kohlenwasserstoff höchst charakteristischen Verbindung.*

Daraus geht aber hervor, dafs die freiwillige Zersetzung des Cyneolbromids im Sinn folgender Gleichung sich vollzieht :

$$(C_{10}H_{18}O)Br_2 = H_2O + C_{10}H_{16} + Br_2.$$

Das gebildete freie Brom wird dann auf den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ einwirken und das Tetrabromid bilden können. Da aber zur Umwandlung der Gesammtmenge Kohlenwasser-

stoff, die bei der Reaction gebildet werden kann, in das Bromid weitaus nicht genug Brom vorhanden ist, so wird die Abscheidung von Krystallen aus zerflossenem Cyneolbromid nur eine verhältnifsmäfsig sehr geringe sein können. Ist aber die Annahme, dafs die Zersetzung wesentlich nach der gegebenen Gleichung verläuft, richtig, *so mufs aus dem zerflossenen Cyneolbromid durch Hinzufügen von freiem Brom sich die Ausbeute an Cynentetrabromid erheblich steigern lassen.* — Es ist das in der That der Fall. Löst man das Product, aus welchem sich die Krystalle von Tetrabromid freiwillig ausgeschieden haben, in Alkohol und fügt unter guter Abkühlung bis zur Rothfärbung Brom hinzu, so scheiden sich bald reichliche Mengen derselben Verbindung noch ab.

Damit ist noch sicherer erwiesen, dafs der *wesentliche* Gang der Zersetzung durch die oben gegebene Gleichung richtig wiedergegeben wird. Dafs gleichzeitig Nebenreactionen eintreten werden, je nach den zufällig gewählten Versuchsbedingungen, ist ja einleuchtend und z. B. nicht ausgeschlossen, dafs nicht in der Reactionsmasse sich etwas Cymol oder gebromtes Cymol vorfinden kann. Der erstere Kohlenwasserstoff könnte neben Cynen entstehen nach der Gleichung :

$$(C_{10}H_{18}O)Br_2 = H_2O + 2\,BrH + C_{10}H_{14}.$$

Cyneol und Jod. — Giefst man eine gesättigte Lösung von Jod in Petroleumäther zu gleichfalls mit Petroleumäther versetztem Cyneol, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers lange dunkelgefärbte nadelförmige Krystalle, für welche die Analyse die Zusammensetzung eines Cyneoldijodids ergiebt.

0,2862 g gaben 0,1971 AgJ.
0,2075 g „ 0,1728 „

	Berechnet für $(C_{10}H_{18}O)_2J_2$	Gefunden	
J	45,16	45,09	45,01.

Die Verbindung ist ungleich beständiger als das oben erwähnte Bromid.

Kraut und Wahlfors*) haben nun schon ein Jodid beschrieben, welches sie durch Vermischen einer Auflösung von Jod in Jodkalium mit Wurmsamenöl erhielten. Sie schreiben aber demselben auf Grund einer Jodbestimmung, welche 39,57 pC. Jod ergab, die Formel $C_{10}H_{18}O + J + 2H_2O$ zu. Da indefs die genannten Forscher selbst die Reinheit des von ihnen erhaltenen Präparats in Zweifel ziehen, so ist es wohl wahrscheinlich, dafs sie nicht eine Verbindung von letzterer Formel, sondern das oben beschriebene Jodid unter Händen hatten.

Versuche, die Art der Bindung des im Cyneol enthaltenen Sauerstoffatoms festzustellen.

Das Cyneol ist dem Borneol isomer. Für letzteres ist die alkoholische Natur des im Molecul enthaltenen Sauerstoffatoms durch eine ganze Reihe von Reactionen sichergestellt und es war nun zu entscheiden, ob im Cyneol auch ein Hydroxyl enthalten sei, oder in welcher anderen Bindung der Sauerstoff angenommen werden müsse.

Eine Auflösung von Cyneol in Xylol wurde mit *metallischem Natrium* einen halben Tag gekocht, ohne dafs eine Einwirkung des letzteren wahrgenommen werden konnte. Ebensowenig trat die Bildung eines Aethylcyneols ein als *Cyneol, Natriumäthylat* und *Jodäthyl* zu gleichen Aequivalenten bis auf 170° erhitzt wurden.

Phosphorpentachlorid greift *in der Kälte* Cyneol gar nicht an. Beim Erhitzen findet eine Reaction statt unter Bildung chlorhaltiger, schon bei der Destillation im Vacuum zerfallender Verbindungen. Da das Cyneol *in der Wärme* aber

*) Diese Annalen 138, 294.

auch mit anderen wasserentziehenden Mitteln leicht Wasser abgiebt, so wird PCl_5 in derselben Weise wirken und die Thatsachen, dafs bei erhöhter Temperatur beide Substanzen auf einander in Reaction treten, nöthigt keinen Falls irgend wie zu der Annahme eines Hydroxyls im Cyneol.

Ebensowenig wie PCl_5 wirkt *Benzoylchlorid* in der Kälte auf Cyneol ein. Man kann beide Substanzen sogar auf 120° erhitzen, ohne dafs sich eine Reaction zeigt. Erst bei etwa 150° erfolgt eine Umsetzung. Nach kurzem Erhitzen gleicher Molecule beider Substanzen auf diese Temperatur im zugeschmolzenen Rohr zeigt sich der Röhreninhalt von einer strahlig krystallinischen Masse durchsetzt. Beim Oeffnen entströmt dem Rohr etwas Salzsäure. Die Krystallmasse besteht aus *Benzoësäure*, welche von einem Oel durchtränkt ist. Um dieses zu gewinnen wurde die Masse mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das übergehende Oel hatte keinen constanten Siedepunkt uud war stark chlorhaltig *). Es wurde kurze Zeit mit alkoholischem Kali behandelt. Von dem so resultirenden, auf übliche Weise gereinigten und rectificirten Product wurde der bei 180 bis 181° siedende Antheil vom spec. Gewicht 0,85579 bei 16° der Analyse unterworfen :

0,2204 g gaben 0,7121 CO_2 und 0,2367 H_2O.

0,2043 g „ 0,6596 „ „ 0,2187 „

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden	
C	88,21	88,10	88,05
H	11,79	11,93	11,90.

Aus diesen Thatsachen folgt, dafs die Umsetzung von Cyneol mit Benzoylchlorid nach der Gleichung verläuft :

$$C_{10}H_{18}O + C_6H_5COCl = C_6H_5CO_2H + (HCl + C_{10}H_{16})$$

und *alle* bisher angeführten *Versuche sprechen dagegen, dafs im Cyneol ein Hydroxyl enthalten* ist.

---

*) Das gechlorte Product ist noch nicht näher untersucht worden.

Ebensowenig scheint das Cyneol ein an Kohlenstoff doppelt gebundenes Sauerstoffatom zu enthalten, denn weder mit *Hydroxylamin* *) noch mit *Phenylhydrazin* **) trat es unter folgenden Bedingungen in Reaction.

1) Zu einer wässerigen Lösung von 5 g salzsaurem Hydroxylamin, die mit 1 Mol. Cyneol und Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt war, wurde so viel Alkohol gefügt, dafs eine klare Lösung entstand. Diese Mischung wurde in verschlossenem Gefäfs während 3 Monaten sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit zeigte sich das Cyneol unverändert.

2) 1 g salzsaures Phenylhydrazin wurde unter Hinzufügen von 1,5 g Natriumacetat in 8 g Wasser gelöst und dieser Lösung 1 g Cyneol und bis zum Entstehen einer gleichmäfsig klaren Flüssigkeit Alkohol hinzugefügt. Das auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmte Gemisch schied nach 24stündigem Stehen auf Zusatz von Wasser unverändertes Cyneol ab.

Der negative Ausfall der zuletzt beschriebenen Versuche macht es wahrscheinlich, *dafs das im Cyneol enthaltene Sauerstoffatom mit je einer Affinität an zwei verschiedene Kohlenstoffatome geknüpft ist.*

Ueber das Cynen, $C_{10}H_{16}$.

Im Vorstehenden ist schon wiederholt von einem Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ die Rede gewesen, welcher bei verschiedenen Reactionen aus dem Cyneol entsteht. Der Kohlenwasserstoff hat die Formel eines Terpens und soll *Cynen* genannt werden, ein Name, dessen sich auch schon frühere Forscher für einen aus dem Wurmsamenöl erhaltenen Kohlenwasserstoff bedienten, von dem weiter unten noch gesprochen werden soll.

---

*) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 494.

) Vergl. daselbst **17, 572.

Erhalten wurde im Verlauf unserer Untersuchung die Verbindung $C_{10}H_{16}$ nach folgenden Methoden :

1) durch Erhitzen von Cyneol mit gasförmiger Salzsäure,

2) durch Erhitzen von Cyneol mit Benzoylchlorid,

3) durch Erhitzen des aus dem Cyneol gewonnenen Jodids $C_{10}H_{18}J_2$ mit Anilin.

Weder die erste noch die zweite Methode führt unmittelbar zu einem reinen Präparat. In beiden Fällen entstehen zunächst chlorhaltige Zwischenproducte (vielleicht $C_{10}H_{17}Cl$ oder $C_{10}H_{18}Cl_2$), deren Natur noch weiter erforscht werden mufs.

Ganz reines Cynen erhält man aber bei schwachem Erwärmen des Jodids $C_{10}H_{18}J_2$ mit Anilin. 3 Th. des Jodids werden mit 4 Th. Anilin übergossen und die Masse sehr schwach erwärmt. Es löst sich dabei zunächst das Jodid klar im Anilin auf und dann erstarrt plötzlich unter spontaner Erhitzung die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von jodwasserstoffsaurem Anilin *). Von letzterem wird das Cynen dadurch getrennt, dafs man es mit Dampf abtreibt. Beigemengtes freies Anilin entfernt man durch Schütteln des flüssigen Kohlenwasserstoffs mit Salzsäure.

Das so in sehr guter Ausbeute erhaltene, rectificirte, ganz reine Cynen siedet bei 181 bis 182°, hat das spec. Gewicht 0,85384 bei 16° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1925 g gaben 0,6215 CO_2 und 0,2061 H_2O.

0,2113 g „ 0,6811 „ „ 0,2260 „

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden	
C	88,21	88,05	87,93
H	11,79	11,92	11,81.

---

*) Bei einem Versuch war jodirtes Anilin entstanden, wahrscheinlich weil durch zu starkes Erhitzen bei der Einleitung der Reaction das Jodid zum Theil freies Jod abgegeben hatte.

Das reine Cynen zeichnet sich aus durch einen höchst angenehmen citronenartigen Geruch, der sich auch bei starker Verdünnung des Oels mit Alkohol bemerklich macht *).

Besonders charakteristisch für das Cynen sind ferner folgende Reactionen : Läfst man zu dem mit dem mehrfachen Volum Alkohol (oder Aether) verdünnten, *gut abgekühlten* Kohlenwasserstoff *Brom* tropfenweise zufliefsen, so verschwindet die Farbe des letzteren anfangs schnell. Man hört mit dem Bromzusatz auf, sobald das Brom der Flüssigkeit seine Farbe mitgetheilt hat, und fügt darauf, falls die Abscheidung eines Oels sich bemerklich macht, noch so viel Alkohol hinzu, dafs die Flüssigkeit klar wird. Darauf überläfst man sie in einem flachen Gefäfs am kühlen Ort der Verdunstung. Es scheiden sich dann sehr bald Krystalle oder ein Oel aus, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt und aus einem Gemisch von Chloroform und Petroleumäther umkrystallisirt. Dieselben schmelzen bei 125° und bestehen aus *Tetrabromcynen*, dessen schon oben Erwähnung geschehen ist.

0,1546 g gaben 0,2565 AgBr = 70,63 pC. Br.
0,1533 g „ 0,2557 „ = 70,97 „ „

Neben dem Tetrabromid entstehen immer ölige Producte und geringe Mengen eines festen bromärmeren Körpers von niedrigerem Schmelzpunkt. So zeigten bei 118 bis 120° schmelzende Antheile einen Bromgehalt von 69,5 pC. Br, bei 110° schmelzende von 62,9 pC. Br.

Schüttelt man Cynen mit einem gleichen Volum *concentrirter Schwefelsäure*, so findet unter heftiger Erhitzung eine Reaction statt. Schweflige Säure entweicht und die Masse färbt sich unter theilweiser Verharzung dunkel. Beim Ver-

---

*) Bei Präparaten, welche noch fremde Körper enthalten, wird der Geruch leicht verdeckt.

dünnen mit Wasser scheidet sich eine verhältnifsmäfsig kleine Menge Oel von *ausgesprochenem Cymolgeruch* ab *). Dasselbe wurde nach dem Waschen mit Natronlauge, Destilliren mit Wasserdampf und Trocknen rectificirt. Der Siedepunkt lag bei 175 bis 176°. Die Analyse ergab :

0,2049 g gaben 0,6702 CO_2 und 0,2025 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}$	Gefunden
C	89,53	89,20
H	10,47	10,98.

Von concentrirter Schwefelsäure wird also das Cynen unter Bildung von Cymol zerstört.

In ähnlicher Weise wie Schwefelsäure greift *Schwefelphosphor* das Cynen an. Beim Erwärmen beider Substanzen entweicht Schwefelwasserstoff und ein grofser Theil verharzt. Mit Hülfe von Wasserdampf gewinnt man aus der Masse auch in diesem Fall ein bei 175 bis 176° siedendes Oel von Cymolgeruch.

0,1900 g gaben 0,6185 CO_2 und 0,1866 H_2O = 88,8 pC. C und 10,9 pC. H.

Die Analyse zeigt, dafs der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ unter dem Einflufs von P_2S_5 auch wesentlich in Cymol verwandelt wird.

Stellt man nun mit diesen Thatsachen die Angaben zusammen, welche von anderen Forschern über die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ aus dem Wurmsamenöl gemacht wurden, so ergiebt sich Folgendes. Völckel **) will diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das Oel (d. h. unreines Cyneol) erhalten und sie durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt haben.

---

*) In die wässerige Lösung geht neben Schwefelsäure eine Sulfosäure.

**) Diese Annalen 89, 358.

Schon Faust und Homeyer*) machen nun darauf aufmerksam, dafs Völckel's Analysen viel besser auf Cymol als auf Cynen stimmen.

	Berechnet für		Völckel fand	
	$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{16}$		
C	89,53	88,21	88,70	88,79
H	10,47	11,79	11,14	11,13.

Und in der That, wenn Völckel bei seiner Reaction wirklich ein cynenhaltiges Product erhielt: bei der von ihm eingeschlagenen Methode der Behandlung wurde der Cynengehalt sorgfältig wieder entfernt.

Ebensowenig konnte Gräbe**), der angiebt, durch Behandlung von Oleum Cynae mit P_2S_5 Cynen dargestellt zu haben, diesen Kohlenwasserstoff, der gegen Erwärmen mit P_2S_5 so empfindlich ist, erhalten. Augenscheinlich sind Faust und Homeyer also im Recht, wenn sie auch für diesen Fall annehmen*), der entstandene Kohlenwasserstoff sei Cymol gewesen; aber die von den Letztgenannten benutzte *Beweisführung* hat nicht die mindeste *Beweiskraft.* Faust und Homeyer zeigen nämlich, dafs der von Gräbe erhaltene Kohlenwasserstoff bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure *Cymolsulfosäure* liefert und halten mit darauf hin die *Nichtexistenz des Cynens* für erwiesen. Würde nun nach Gräbe's Methode wirklich reines Cynen entstehen, bei dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure hätte es Faust und Homeyer unter den Händen in Cymol, beziehungsweise Cymolsulfosäure übergehen müssen.

Dafs indessen aus dem Oleum Cynae mit wasserentziehenden Mitteln, wie P_2O_5, $ZnCl_2$ u. s. w., Cynen gebildet

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1429.

**) Daselbst 5, 680.

werden kann, ist nicht zu bezweifeln. Darüber, sowie über die sonstigen Eigenschaften des reinen Cynens sollen noch weitere Untersuchungen angestellt werden.

Ueber die Bestandtheile einiger ätherischer Oele;

von *O. Wallach.*

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 10. August 1884.)

Die zahlreichen sogenannten „ätherischen Oele" sind bekanntlich dadurch ausgezeichnet, dafs sie meist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen der Terpengruppe mit sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche vielfach dem Campher nahe stehen, enthalten, und dafs einmal der sauerstofffreie, in anderen Fällen der sauerstoffhaltige Bestandtheil überwiegt. Durchmustert man nun diese aus den ätherischen Oelen isolirten und oft deren wesentlichen Gehalt ausmachenden Bestandtheile, so mufs es auffallen, dafs da eine grofse Reihe gleich zusammengesetzter Verbindungen im Lauf der Zeit beschrieben worden sind, die je nach ihrer Herkunft einen anderen Namen tragen, ohne dafs darüber Versuche vorliegen, ob alle diese Körper wirklich von einander verschieden sind. So findet man namentlich Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ als: „Terpen", „Camphen", „Citren", „Carven", „Cynen", „Cajeputen", „Eucalypten", „Hesperiden" u. s. w. u. s. w. in so grofser Menge aufgeführt, dafs man es von vornherein für höchst unwahrscheinlich halten mufs, dafs alle diese Verbindungen von einander verschieden sind. Aehnlich verhält

es sich mit den entsprechenden sauerstoffhaltenden Producten, wie $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{16}O$ u. s. f. Es ist nun wohl an der Zeit, dafs diese Verhältnisse einigermafsen geklärt und eventuell die Lehrbücher der Chemie von einem ganz unnützen Ballast befreit werden, und der Zweck der nachfolgenden Zeilen ist es, einen ersten Beitrag für eine solche Arbeit zu liefern.

In der vorstehenden Abhandlung ist gezeigt worden, dafs das aus Artemisia Cynae gewonnene ätherische Oel als Hauptbestandtheil die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ enthält und es sind eine Reihe neuer Reactionen angegeben worden, vermittelst welcher man jene Verbindung leicht identificiren kann. Eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{18}O$ soll nun nach den vorliegenden Angaben auch in mehreren anderen ätherischen Oelen enthalten sein und unter anderem den Hauptbestandtheil des ätherischen Oels einiger Melaleucaarten ausmachen, welches als *Cajeputöl* in den Handel kommt.

Die über jenen Bestandtheil des Cajeputöls, das *„Cajeputol"*, vorliegenden wesentlich von Schmidl herrührenden Angaben liefsen die Frage berechtigt erscheinen, ob nicht das „Cajeputol" mit dem „Cyneol" identisch sei und folgende mit dem Cajeputol angestellten Versuche haben diese Frage mit Sicherheit zur Entscheidung gebracht.

Verwendung für die Untersuchung fand ein schon vor mehreren Jahren aus der renomirten Fabrik von Sachsse in Leipzig bezogenes Präparat, und die erhaltenen Resultate wurden aufserdem mit einem ganz kürzlich von C. Krieger in Coblenz bezogenen Oel controlirt.

Zunächst wurde das Cajeputöl rectificirt und dabei die älteren Angaben bestätigt gefunden, dafs die Hauptmenge des Oels zwischen 170 und 180° überdestillirt. Diese Fraction zeigt einen dem Cyneol sehr ähnlichen Geruch und folgendes Verhalten.

Beim Einleiten von *Salzsäuregas* in das mit Petroleumäther verdünnte, gut abgekühlte Oel fällt nach einiger Zeit eine blendend weifse krystallinische Verbindung aus, welche durch Wasser momentan zersetzt wird. — Fügt man zu dem abgekühlten Gemenge von Cajeputol mit Petroleumäther *Brom*, so scheidet sich alsbald eine ziegelrothe Verbindung ab, die von dem Cyneolbromid gar nicht zu unterscheiden ist. Dieselbe zerfliefst, wenn sie nach dem Abpressen in gut verschlossene Gefäfse gebracht wird, freiwillig, und aus der entstandenen farblosen Flüssigkeit setzen sich, wenn man Alkohol und etwas Brom hinzusetzt, farblose Krystalle ab, welche denselben Schmelzpunkt besitzen wie die des unter den gleichen Bedingungen aus dem Cyneolbromid enthaltenen Tetrabromids.

Das besonders charakteristische Verhalten des Cyneols gegen *Jodwasserstoffsäure* zeigt auch das Cajeputol.

Beim Einleiten der gasförmigen Säure in das abgekühlte Oel erstarrte dasselbe schliefslich zu einer dicken Krystallmasse, die nach dem Absaugen, Abspülen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Petroleumäther weifse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 77 bis 78° lieferte.

0,1135 g gaben 0,1360 AgJ.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}J_2$	Gefunden
J	64,79	64,74.

Nicht nur Aussehen, Zusammensetzung und Schmelzpunkt stimmen für dieses Jodid $C_{10}H_{18}J_2$ ganz vollständig mit dem entsprechend aus dem Wurmsamenöl enthaltenen Körper überein, sondern auch das sonstige Verhalten. Bei 84 bis 85° zersetzt es sich unter Braunfärbung.

Beim Erwärmen mit Anilin entsteht daraus ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkt 181°. Derselbe riecht angenehm nach Citronenöl und giebt, mit Alkohol verdünnt und unter Abkühlung mit Brom versetzt, nach dem Verdunsten der Flussigkeit ein bei 124 bis 125° schmelzendes Tetrabromid.

Diese Thatsachen genügen wohl vollkommen, um die Behauptung wohlbegründet erscheinen zu lassen, dafs

> *der Hauptbestandtheil des Cajeputöls, $C_{10}H_{18}O$, mit dem Hauptbestandtheil des Wurmsamenöls identisch ist.*

Es sei aber noch bemerkt, dafs ältere Angaben von Schmidl*) über das Cajeputol in einigen nicht wesentlichen Punkten von den oben gemachten abweichen und theilweise zu berichtigen sind. Es soll darauf bei anderer Gelegenheit näher eingegangen werden. Beobachtungen von Wright und Lambert**) über das Verhalten des Cajeputols gegen Brom und gegen Phosphorpentasulfid lassen sich mit dem Mitgetheilten gut vereinigen.

Es ist in der vorigen Abhandlung und oben mehrfach darauf hingewiesen worden, dafs das aus dem Oleum Cynae und aus Oleum Cajeputi erhältliche Terpen $C_{10}H_{16}$ sich durch seinen angenehmen Geruch nach Citronen auszeichnet. Es lag demnach der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob dieser Kohlenwasserstoff, der einstweilen *Cynen (Cajeputen)* benannt worden ist, sich nicht als identisch erweisen würde mit einigen der Terpene, welche bekanntlich in den angenehm duftenden ätherischen Oelen der *Aurantiaceen* enthalten sind, oder ob er nicht wenigstens in naher Beziehung zu denselben stehe. Letztere Annahme wird durch folgende Versuche gerechtfertigt.

Charakteristisch für das *Cynen* ist die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe in ein schön krystallisirendes Tetrabromid übergeführt werden kann. Die gewöhnlichen aus Pinusarten

---

*) Chem. Centralbl. 1861, 65; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1860, 480.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 598.

gewinnbaren Terpene zeigen diese Eigenschaft durchaus nicht. Ebensowenig ist es mir bisher gelungen, aus *Oleum Eucalypti* und *Oleum Bergamottae* eine ähnliche Verbindung zu erhalten. *Oleum Citri* *) setzte bei entsprechender Behandlung mit Brom nur minimale Mengen von Krystallen ab, während *Oleum corticis Aurantiorum* **) verschiedener Herkunft eine massenhafte *Ausbeute an einem prachtvoll krystallisirenden Tetrabromid lieferte.* Die Verbindung hat grofse äufsere Aehnlichkeit mit dem aus Cynen erhaltenen Bromid.

0,2793 g gaben 0,2660 CO_2 und 0,0865 H_2O = 25,98 pC. C und 3,45 pC. H.

0,2360 g gaben 0,3915 AgBr = 70,51 pC. Br.

In der Zusammensetzung stimmen also die Bromide auch überein. Abweichungen zeigen aber die *Schmelzpunkte*. Während das Tetrabromid aus Cynen bei 125 bis 126° schmilzt, verflüssigt sich das Tetrabromid aus Oleum corticis Aurantiorum schon bei 104 bis 105°.

Es scheinen demnach wohl nahe chemische Beziehungen zwischen den letztgenannten Terpenen, dem „*Cynen*“ und dem „*Hesperiden*“ zu bestehen, aber keine vollständige Identität.

Mit einer eingehenderen Untersuchung dieser Verhältnisse bin ich beschäftigt und soll dieselbe selbstverständlich auf die Terpene und die sauerstoffhaltigen Bestandtheile anderer ätherischer Oele ausgedehnt werden. Ein genaueres Studium namentlich der beschriebenen Tetrabromide dürfte für unsere Kenntnifs der Constitution der Terpene vielleicht von Belang werden.

---

*) Die letztgenannten Oele waren von C. Krieger in Coblenz bezogen.

**) Dasselbe besteht fast vollkommen aus einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, dem „*Hesperiden*“.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.

Ueber die Einwirkung des Benzaldehyds auf Nitromethan und Nitroäthan;

von *Bernhard Priebs.*

Aldehyde verbinden sich vielfach mit Körpern, welche an Carbonyl gebundenes Methyl oder Methylen enthalten. Besonders leicht findet, wie Claisen und Crismer*), Komnenos**), sowie Claisen und Matthews***) gezeigt haben, Condensation mit Malonsäureester und Acetessigester statt, also mit Körpern, in welchen das Methylen an *zwei* Carbonyle gebunden ist. Da andererseits Versuche, Aldehydreste in nicht an Carbonyl gebundenes Methyl oder Methylen einzuführen, erfolglos waren, so darf man wohl annehmen, dafs es eben der Einflufs des Carbonyls ist, welcher die Wasserstoffatome des mit ihm verbundenen Methyls oder Methylens leicht beweglich und des Austausches gegen Aldehydreste fähig macht. Diese Annahme wird durch andere Reactionen des Malonsäureesters und Acetessigesters unterstützt, bei welchen der Einflufs des Carbonyls ebenfalls deutlich hervortritt. So z. B. in dem Verhalten dieser Ester gegen Metalloxyde; denn mit diesen liefern sie Verbindungen, in denen an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch Metall vertreten ist.

Auch in den Nitroparaffinen ist an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch Metalle vertretbar; augenfällig übt die

*) Diese Annalen 218, 129.

**) Daselbst 218, 145.

***) Daselbst 218, 170.

Nitrogruppe in diesen Verbindungen auf den Wasserstoff einen ähnlichen Einflufs aus, wie das Carbonyl im Malonsäureester und Acetessigester.

Es stand daher zu erwarten, dafs auch die Nitroparaffine mit Aldehyden zu Condensationsproducten zusammentreten würden. Herr Prof. Volhard veranlafste mich, in dieser Richtung Versuche anzustellen.

Ich habe zunächst das Verhalten des Benzaldehyds, von welchem sich am ehesten krystallisirende Derivate erwarten liefsen, gegen Nitromethan und Nitroäthan untersucht.

Derselbe vereinigt sich in der That mit diesen Nitroparaffinen unter Austritt von 1 Mol. Wasser, also gerade so, wie er sich mit Acetessigester und Malonsäureester verbindet. Die durch diese Reaction entstehenden Körper sind Phenylnitroäthylen $C_6H_5-CH=CHNO_2$ und Phenylnitropropylen $C_6H_5-CH=CNO_2-CH_3$.

I.

Benzaldehyd und Nitromethan.

Phenylnitroäthylen.

Benzaldehyd und Nitromethan mischen sich ohne Temperaturerhöhung. Die Mischung beider Körper zeigt auch nach längerem Stehen keine Veränderung. Ebensowenig findet eine Einwirkung statt, wenn man das Gemisch, versetzt mit einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge, oder mit Salzsäuregas gesättigt, einige Tage stehen läfst. In letzterem Falle färbt sich die Flüssigkeit allmählich roth bis braun, aber diese Färbung zeigt mit Salzsäuregas gesättigter Benzaldehyd allein ebenso. Auch bei Wasserbadwärme wirken Benzaldehyd und Nitromethan weder allein, noch auf Zusatz von etwas Kalilauge auf einander ein. Als ich jedoch Nitromethan und Benzaldehyd im Verhältnifs der Molekulargewichte im geschlossenen Rohr

mehrere Stunden lang auf 220° erhitzte, hatten beide Körper auf einander eingewirkt. Im Rohr herrschte starker Druck; der Inhalt hatte sich in eine untere, schwarzbraune, zähflüssige und in eine obere, wässerige Schicht getrennt. Durch Destillation mit Wasserdampf konnte ich eine sehr geringe Menge gelblichweifser, feiner Nädelchen isoliren, die einen durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden, an Zimmt erinnernden Geruch besafsen. Dieselben waren stickstoffhaltig und zeigten einen der Zusammensetzung des Phenylnitroäthylens entsprechenden Kohlenstoffgehalt.

0,1153 g Substanz gaben 0,0619 H_2O und 0,2721 CO_2.

	Berechnet für C_6H_5-CH=CHNO$_2$	Gefunden
C	64,43	64,45
H	4,70	5,97.

Der Körper war bei dem beschriebenen Verfahren in unverhältnifsmäfsig geringer Menge entstanden (die zur Analyse verwandte Menge war die Ausbeute aus ungefähr 10 g Nitromethan), offenbar weil er bei der zur Condensation angewandten hohen Temperatur sich weiter zersetzte. Da unter 200° auch bei lang andauerndem Erhitzen keine Condensation eintrat, versuchte ich durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln die Reaction zu erleichtern und die Bildungstemperatur des Körpers herabzusetzen. Dabei gelangte ich bei Anwendung von Chlorzink zu dem gewünschten Resultat und konnte ein Verfahren ausarbeiten, nach welchem man das Phenylnitroäthylen ziemlich bequem und mit befriedigender Ausbeute darstellen kann.

Zur Darstellung von Phenylnitroäthylen mischt man Benzaldehyd und Nitromethan im Verhältnifs ihrer Molekulargewichte und giebt auf 25 g der Mischung 1,5 g Chlorzink zu. Das Gemisch wird in starkwandigen zugeschmolzenen Glasröhren ungefähr 8 Stunden lang auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entweicht unter mäfsigem Druck

eine geringe Menge Gas. Der Inhalt der Röhren bildet zwei Schichten; die untere besteht aus wässeriger Chlorzinklösung, die obere, welche zwar dunkelbraun gefärbt, aber bei gutem Verlaufe der Operation noch durchscheinend ist, enthält aufser den nicht in Reaction getretenen Resten von Benzaldehyd und Nitromethan das gebildete Phenylnitroäthylen und durch weitere Zersetzung entstandenes Harz. Man unterwirft das Product der Destillation mit Wasserdampf. Zunächst geht dabei hauptsächlich Nitromethan, dann ein Gemisch von Nitromethan und Benzaldehyd und darauf Benzaldehyd über. Wenn die Tropfen des übergehenden Benzaldehyds einen zimmtartigen Geruch annehmen, ein Zeichen, dafs Phenylnitroäthylen mit überzudestilliren beginnt, fängt man das Destillat in kleinen Antheilen im Reagirrohr auf und prüft, ob die darin schwimmenden Tropfen beim Abkühlen, Schütteln, eventuell beim Zusatz eines Krystalls von Phenylnitroäthylen erstarren. Sobald dies geschieht, legt man eine neue Vorlage vor und leitet die Destillation derart, dafs das Destillat noch warm, also das Phenylnitroäthylen noch flüssig in die Vorlage gelangt; andernfalls tritt leicht Verstopfung des Kühlrohrs ein. In der Vorlage erstarrt das Phenylnitroäthylen beim Erkalten in prachtvollen, oft das ganze Gefäfs durchsetzenden, spiefsigen Krystallen. Man destillirt so lange, als die übergehende Flüssigkeit noch durch Tröpfchen von Phenylnitroäthylen getrübt ist und läfst zur völligen Abscheidung desselben das Destillat eine Nacht stehen. Das Product wird dann abfiltrirt und zwischen Fliefspapier abgeprefst. Man erhält es so in fast reinem Zustand; zur völligen Reinigung wird es am besten aus Petroläther umkrystallisirt. Das vom Phenylnitroäthylen abfiltrirte Wasser enthält nur Spuren davon gelöst, so dafs ihre Gewinnung durch Ausschütteln mit Aether kaum lohnend erscheint.

Im Destillirkolben bleibt ein dunkelbraunes, in der Kälte

sprödes Harz zurück, dessen Menge bei gut gelungener Operation nicht eben bedeutend ist.

Das anfangs übergetriebene Gemenge von Nitromethan und Benzaldehyd wird von dem mit übergegangenen Wasser auf dem Scheidetrichter getrennt. Man gewinnt aus dem Wasser durch wiederholte Destillation noch ziemlich beträchtliche Mengen von Benzaldehyd und Nitromethan, die man mit der Hauptmenge vereinigt. Das so zurückgewonnene Gemisch der Ausgangsproducte wird wieder mit Chlorzink eingeschmolzen und auf's Neue acht Stunden auf 160° erhitzt. Da das Gemenge Wasser enthält, nimmt man zweckmäfsig etwas mehr Chlorzink, etwa 3 g auf 25 g Gemisch. Man wiederholt die Operationen, so lange man noch Phenylnitroäthylen erhält.

Den Zusatz von Chlorzink wesentlich zu erhöhen und die Dauer des Erhitzens zu verlängern, um die Einwirkung von Benzaldehyd auf Nitromethan sich in einer Operation vollenden zu lassen, hat sich als durchaus unvortheilhaft erwiesen. Die Ausbeute wird dadurch sehr herabgedrückt und die Harzmenge erheblich vermehrt.

Die Ausbeute an Phenylnitroäthylen beträgt bei der ersten Operation 30 bis 40 pC. der theoretischen Menge, bei den nachfolgenden Operationen wird sie kleiner. Die Gesammtausbeute erreicht ca. 60 pC. Nachfolgende Zahlen geben ein Bild von der Vertheilung der Ausbeute auf die einzelnen Operationen.

I. 239 g Gemisch gaben 70,5 Phenylnitroäthylen = 33 pC. der berechneten Menge. Zurückgewonnen wurden :

II. 132 g Gemisch. Diese gaben 36,8 Phenylnitroäthylen = 31 pC. der berechneten Menge. Zurückgewonnen wurden :

III. 96 g Gemisch. Diese gaben 11,5 Phenylnitroäthylen = 19 pC. der berechneten Menge.

Das hierbei zurückgewonnene Gemisch wurde für sich nicht weiter verarbeitet, sondern mit Gemischen, die bei

anderen Darstellungen nach dreimal wiederholter Operation erhalten worden waren, vereinigt. Dieselben gaben nur noch geringe Mengen von Phenylnitroäthylen. Die Gesammtausbeute betrug bei der angeführten Darstellung ungefähr 56 pC. der berechneten.

Phenylnitroäthylen entsteht auch, und zwar sehr leicht, aus Nitromethannatrium und Benzaldehyd. Schüttelt man eine stark verdünnte Lösung von Nitromethan in der berechneten Menge Natronlauge mit überschüssigem Benzaldehyd einige Minuten tüchtig durch, so löst sich ein Theil des Benzaldehyds auf, indem sich wahrscheinlich Phenylnitroäthylennatrium bildet:

$$C_6H_5-COH + {}^{H_2}_{Na}CNO_2 = H_2O + C_6H_5-CH=C^{Na}_{NO_2}.$$

Befreit man die Lösung durch Ausschütteln mit Aether von nicht in Reaction getretenem Benzaldehyd und entfernt darauf den Aether möglichst vollständig durch einen Luftstrom, so wird durch verdünnte Schwefelsäure das Phenylnitroäthylen in krystallinischen Flocken gefällt. Die Reaction eignet sich jedoch zur Darstellung von Phenylnitroäthylen besonders in einigermafsen gröfseren Mengen nicht, weil das in erster Linie gebildete Phenylnitroäthylennatrium in wässeriger Lösung sehr unbeständig ist, daher die Ausbeute sehr gering wird. Dagegen erscheint mir die Reaction für die Erkennung des Nitromethans von einigem Werthe, da sie sehr wenig Material beansprucht und das entstehende Product sehr charakteristische Eigenschaften besitzt.

Phenylnitroäthylen, $C_6H_5-CH=CHNO_2$.

Das Phenylnitroäthylen besitzt einen ausgezeichneten, durchdringenden Zimmtgeruch, der besonders lebhaft hervortritt, wenn man es mit Wasser kocht, mit dessen Dampf es leicht flüchtig ist. Es schmeckt zugleich süfs und brennend.

Auf die Haut gebracht, röthet es dieselbe stark und bewirkt lebhaftes Brennen; die Schleimhäute des Auges und der Nase werden von mit Phenylnitroäthylen beladenen Wasserdämpfen stark afficirt. Das Phenylnitroäthylen ist wenig löslich in heifsem und so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, dem es aber doch seinen Geruch mittheilt. Es löst sich sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und Alkohol, weniger leicht in Petroläther. Aus heifsem Petroläther umkrystallisirt, bildet es schöne, in der Flüssigkeit irisirende gelbe Nadeln, bei langsamem Verdunsten seiner Lösungen wurde es in dickeren, gut ausgebildeten, bis zu 2 cm grofsen Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt des Phenylnitroäthylens liegt bei 58°; es destillirt unter starker Zersetzung zwischen 250 und 260°, wobei im Rückstand schliefslich eine blasige Kohle bleibt. Bei der Analyse lieferte es folgende, für die Formel $C_6H_5-CH=CHNO_2$ stimmende Zahlen :

I. 0,184 g Substanz gaben 0,0827 H_2O und 0,4346 CO_2.
II. 0,2357 g „ „ 0,115 „ „ 0,598 „
III. 0,1323 g „ „ 0,3137 CO_2.
IV. 0,2161 g „ „ 19 cbcm feuchten N bei 21,5° und 754 mm Druck.
V. 0,4325 g Substanz gaben 38 cbcm feuchten N bei 20,5° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_5-CH=CHNO_2$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	64,43	64,43	64,29	64,67	—	—
H	4,70	5,00	5,08	—	—	—
N	9,40	—	—	—	9,84	9,95.

Die vorbeschriebenen Eigenschaften des Phenylnitroäthylens machten seine Identität mit dem Nitrostyrol von Simon *) wahrscheinlich. Simon erhielt dieses Nitrostyrol in sehr geringer Menge beim Kochen von Styrol mit Salpetersäure, bei

*) Diese Annalen **31**, 269.

welcher Reaction als Hauptproduct Benzoësäure resp. Nitrobenzoësäure entsteht. Blyth und Hofmann*), welche das Nitrostyrol auf gleiche Weise darstellten, zuerst analysirten und seine Zusammensetzung der Formel $C_8H_7NO_2$ entsprechend fanden, betrachteten es als ein Analogon des Nitrobenzols; sie versuchten vergebens, durch Abänderung der Darstellungsweise, Anwendung von gekühlter rauchender Salpetersäure, oder von Salpetrigsäureanhydrid, die Ausbeute zu verbessern. Späterhin hat sich nur noch Alexejew**) mit dem Nitrostyrol beschäftigt; er giebt den Schmelzpunkt desselben zu 56 bis 57° an.

Ich stellte mir zunächst das Nitrostyrol nach der Methode dar, welche nach Blyth und Hofmann noch die verhältnifsmäfsig beste Ausbeute giebt. Ich liefs Styrol in mit Eiswasser gekühlte rauchende Salpetersäure tropfen, fällte mit Wasser und destillirte die halbweiche, harzige Masse in einem Strome von Wasserdampf. Die spärlich übergehenden Oeltropfen zeigten genau den Geruch des Phenylnitroäthylens und erstarrten nach einiger Zeit. Nachdem durch wiederholte Operationen eine hinreichende Menge erhalten worden war, wurde das Product abgeprefst und aus Petroläther umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle zeigten in Bezug auf Form, Farbe, Löslichkeit und Schmelzpunkt völlige Uebereinstimmung mit Phenylnitroäthylen, hatten denselben Geruch und dieselbe Wirkung auf die Haut wie jenes und lieferten das gleiche Dibromid und dasselbe polymere Product, welche als Derivate des Phenylnitroäthylens späterhin Erwähnung finden werden.

Das Simon'sche Nitrostyrol ist daher unzweifelhaft identisch mit Phenylnitroäthylen.

Die Entstehung des Phenylnitroäthylens aus Styrol durch

---

*) Diese Annalen **53**, 207.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6, 1209.

Salpetersäure ist einigermafsen befremdend. Man weifs zwar durch Haitinger*), dafs Isobutylen :

$$(CH_3)_2{=}C{=}CH_2$$

durch Salpetersäure in Nitrobutylen :

$$(CH_3)_2{=}C{=}CHNO_2$$

übergeführt wird und Friedländer und Mähly**) haben gezeigt, dafs p-Nitrozimmtsäure bei weiterer Nitrirung eine Dinitrozimmtsäure resp. ein Dinitrostyrol liefert, welche die eine Nitrogruppe in der Seitenkette enthalten :

$$C_6H_4(IV)NO_2(I)CH{-}CNO_2{-}COOH \text{ resp. } C_6H_4(IV)NO_2(I)CH = C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown NO_2\end{matrix}$$

indessen ist es doch auffallend, dafs ein aromatischer Kohlenwasserstoff zunächst in der Seitenkette nitrirt wird. Mittlerweile hat H. Erdmann gefunden, dafs auch Phenylisocrotonsäure***) in der Seitenkette nitrirt wird und dabei Phenylnitroäthylen liefert. Auch aus Phenylcrotonsäure †) und Zimmtsäure ††) hat derselbe durch Behandlung der ätherischen Lösungen mit Salpetrigsäureanhydrid Phenylnitropropylen resp. Phenylnitroäthylen erhalten.

Gelegentlich der Bereitung des zur Vergleichung nothwendigen Nitrostyrols aus Styrol habe ich einige Versuche zur Verbesserung der Darstellung von Phenylnitroäthylen aus Styrol angestellt, deren Beschreibung hier eingeschaltet werden möge.

Styrol gegen Salpetersäure und Salpetrigsäureanhydrid.

Blyth und Hofmann geben in ihrer oben citirten Abhandlung an, dafs sie auch bei vorsichtigem Operiren die

---

*) Diese Annalen **193**, 366 und Monatshefte 1881, 286.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 848.

***) Daselbst **17**, 412.

†) Nach gefälliger Privatmittheilung.

††) Desgleichen.

Bildung von rothen Dämpfen, d. h. Oxydation des Styrols nicht vermeiden konnten. Da diese Oxydation möglicherweise die Ursache der schlechten Ausbeute war, versuchte ich zunächst auf Styrol in eisessigsaurer Lösung wenig mehr als die berechnete Menge Salpetersäure einwirken zu lassen. Jedoch trat weder in der Kälte, noch beim Erhitzen auf dem Wasserbad Nitrirung ein. Salpeterschwefelsäure anzuwenden, ist unthunlich, da Styrol durch Schwefelsäure sofort polymerisirt wird. Auch der Versuch, die Oxydation durch starke Abkühlung zu vermeiden, führte nicht zum Ziel.

Besseren Erfolg hatte dagegen die Anwendung von Salpetrigsäureanhydrid. Da Blyth und Hofmann angeben, dafs beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in erhitztes Styrol neben einer weifsen, geruchlosen, krystallinischen Materie nur wenig Nitrostyrol erhalten werde, habe ich die Bedingungen der Einwirkung des Salpetrigsäureanhydrids auf Styrol folgendermafsen abgeändert :

5 g Styrol wurden in ca. 150 cbcm Aether gelöst. In die unter 0° abgekühlte Lösung wurde ein Strom von aus Salpetersäure und arseniger Säure entwickeltem Salpetrigsäureanhydrid geleitet. Der Aether färbte sich grün und liefs eine reichliche Menge weifser, glänzender, geruchloser Schüppchen fallen, die nicht weiter untersucht wurden. Als der Aether keine salpetrige Säure mehr absorbirte, wurde filtrirt, nach einiger Zeit auf Eis gegossen und der Aether verdunsten gelassen. Es hinterblieb eine gelbe, stark nach Phenylnitroäthylen riechende halbweiche Masse, aus welcher durch Destillation mit Wasserdampf 2 g Phenylnitroäthylen erhalten wurden.

Das Phenylnitroäthylen entsteht aus Benzaldehyd und Nitromethan dadurch, dafs der Aldehydsauerstoff mit zwei Wasserstoffatomen des Nitromethans verbunden als Wasser

austritt und die so entstandenen Reste des Benzaldehyds und Nitromethans zusammentreten, nach der Gleichung:

$$C_6H_5COH + H_3CNO_2 = H_2O + C_6H_5{-}CH{=}CHNO_2.$$

Es ist demnach als α-β-Phenylnitroäthylen aufzufassen, d. h. als Aethylen, in dessen beiden Methylenen je ein Wasserstoffatom ersetzt ist, in dem einen durch Phenyl, im anderen durch die Nitrogruppe. Diese, auf die Bildungsweise des Phenylnitroäthylens gestützte Ansicht über seine Constitution steht durchaus im Einklang mit seinen Reactionen. Besonders beweisend dafür ist sein Verhalten bei der Oxydation gegen Alkalien und gegen rauchende Salzsäure.

Das Phenylnitroäthylen ist der erste Repräsentant von aromatischen, nur in der Seitenkette nitrirten Kohlenwasserstoffen, das erste phenylirte Nitroolefin. Von den Nitroolefinen sind bis jetzt nur bekannt:

Nitrobutylen $C_4H_7NO_2$, wahrscheinlich $(CH_3)_2C{=}CHNO_2$;

Nitroamylen $C_5H_9NO_2$, wahrscheinlich $(CH_3)_2C{=}C(NO_2)CH_3$;

welche Haitinger*) aus tertiärem Butylalkohol (Trimethylcarbinol) resp. Isobutylen und aus tertiärem Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol) dargestellt hat. Von diesen ist das Nitrobutylen, wenn man es nach der von Haitinger als die wahrscheinlichste bezeichneten Formel constituirt betrachtet, ein Analogon des Phenylnitroäthylens. In der That zeigt das Verhalten beider Körper eine solche Uebereinstimmung, dafs durch dieselbe die Haitinger'sche Formel des Nitrobutylens als bewiesen erachtet werden darf.

Oxydation des Phenylnitroäthylens.

2 g Phenylnitroäthylen wurden mit einer zur völligen Oxydation mehr als ausreichenden Menge Chromsäuremischung, die aus 4 Th. dichromsaurem Kali, $5^1/_2$ Th. conc. Schwefel-

*) Diese Annalen **198**, 366 und Monatshefte 1881, 286.

säure und dem doppelten Volumen Wasser hergestellt worden war, am Rückflufskühler gekocht. Der Geruch nach Phenylnitroäthylen verschwand allmählich und machte dem Geruch des Bittermandelöls Platz. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis keine Oeltröpfchen mehr zu bemerken waren. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt und der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende, noch grün gefärbte Rückstand mit absolutem Aether aufgenommen. Die vom ungelöst Gebliebenen abfiltrirte, jetzt farblose, ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten glänzende, weifse Schüppchen; eine Probe derselben, zwischen zwei Uhrgläser gebracht und auf dem Wasserbad erhitzt, sublimirte in den für die Benzoësäure so charakteristischen Blättchen und Spiefsen, welche bei 120° schmolzen. Die übrige Säure wurde in heifsem Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Sie gab mit Eisenchlorid einen fleischfarbenen und mit Silbernitrat einen dicken weifsen, in viel heifsem Wasser löslichen Niederschlag. Die durch Aether ausgezogene Substanz war also zweifellos Benzoësäure. Zum Ueberflufs habe ich noch das Silbersalz nach dem Umkrystallisiren und Trocknen analysirt.

0,1255 g Substanz hinterliefsen 0,0588 Ag.

	Berechnet für $C_7H_5O_2Ag$	Gefunden
Ag	47,16	46,93.

Die Bildung von Benzoësäure durch Oxydation des Phenylnitroäthylens beweist, dafs dasselbe die Nitrogruppe in der Seitenkette enthält.

Verhalten des Phenylnitroäthylens gegen Alkalien.

Das Phenylnitroäthylen löst sich auch im fein zerriebenen Zustande äufserst schwer in Natronlauge auf. Dafs aber eine Auflösung stattfindet, erkennt man, wenn man nach etwa 5 Minuten währendem kräftigen Schütteln die Natronlauge

von dem Ungelösten abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Dabei entsteht eine weifse Trübung, die sich zu gelblichen Flöckchen zusammensetzt. Diese Schwerlöslichkeit des Phenylnitroäthylens in Natronlauge hat nichts Ueberraschendes, wenn man bedenkt, dafs schon Nitroisobutan *) und Nitropentan **) sehr schwer, Nitrooctan ***) aber anscheinend gar nicht von wässeriger Kalilauge gelöst werden.

Viel leichter erfolgt die Auflösung des Phenylnitroäthylens in Alkalien, wenn man dasselbe in wenig Alkohol löst, durch Verdünnen mit viel Wasser wieder fällt und dann möglichst schnell, bevor der Niederschlag sich zusammenballt, Natron- oder Kalilauge zusetzt. In dieser Weise löst es sich rasch und fast vollständig auf; wird die Lösung sogleich mit Säure übersättigt, so läfst sie das Phenylnitroäthylen unverändert wieder fallen.

Läfst man die alkalische Lösung aber stehen, so zersetzt sie sich um so rascher, je concentrirter sie ist; sie färbt sich gelb, dann braun und riecht dabei fortwährend nach Bittermandelöl; beim Erwärmen derselben wird das Phenylnitroäthylen sofort unter Abspaltung von Benzaldehyd und Abscheidung brauner harziger Flocken zersetzt. Giebt man zu einer nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung des Phenylnitroäthylens alkoholische Kali- oder Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend schön roth und dann erstarrt sie zu einem Brei von weifsen völlig amorphen Flocken. Dieselben sind aller Wahrscheinlichkeit nach das Kalium- resp. Natriumsalz des Phenylnitroäthylens. Leider konnten diese nicht analysirt werden, da sie in kurzer Zeit verschmieren

---

*) Demole, diese Annalen **175**, 144.

) V. Meyer, daselbst **175, 135.

***) Eichler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1834.

und sich in Alkohol theilweise auflösen. Der Niederschlag entsteht in sehr verdünnten Lösungen nicht.

Um das Verhalten der alkalischen Phenylnitroäthylenlösung zu Metallsalzen kennen zu lernen, wurde aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefälltes Phenylnitroäthylen in reiner, aus Natrium bereiteter Natronlauge gelöst und die Lösung unter fortwährendem Umschütteln und starker Abkühlung so lange tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure versetzt, bis eine starke bleibende Trübung entstand. Dann wurde rasch filtrirt und die so gewonnene Lösung, die kein freies Alkali mehr enthalten konnte, zu den Lösungen der betreffenden Salze gesetzt. Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbaryum und Magnesiumsulfat geben keine oder ganz undeutliche Niederschläge, dagegen entstehen Niederschläge in den Lösungen

von $ZnSO_4$ weifs;
„ $Pb(NO_3)_2$ gelblichweifs, flockig;
„ $CdSO_4$ weifs, thonerdehydratähnlich;
„ $CuSO_4$ grün, flockig, bald harzig werdend;
„ $AgNO_3$ eigelb, flockig, wird am Licht rasch dunkler und endlich schwarz;
„ $HgCl_2$ hellgelb, flockig;
„ $Hg_2(NO_3)_2$ braun;
„ $FeSO_4$ weifs, rasch braun werdend.

Bromwasser erzeugt eine weifse Fällung. Dieselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet; es hinterblieb ein gelbes unangenehm riechendes Oel, in dem nur ganz vereinzelte Kryställchen wahrzunehmen waren.

Versetzt man eine Lösung von Phenylnitroäthylen in Alkali mit einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrit und fügt allmählich und unter Kühlung verdünnte Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine orangerothe Färbung, die auf weiteren Säurezusatz verschwindet. Aether entzieht der farblos gewordenen, von dem wieder ausgeschiedenen, nicht in Reaction getretenen

Phenylnitroäthylen abfiltrirten Lösung einen Körper, der beim Verdunsten des Aethers in Gestalt farbloser Krystalle zurückbleibt. Dieselben sind in Natronlauge mit rother Farbe löslich und zersetzen sich rasch. Phenylnitroäthylen giebt also die Nitrolsäurereaction, welche nach V. Meyer die primären Nitrokörper der Fettreihe charakterisirt.

Diese auffallende Thatsache wurde von Haitinger in analoger Weise beim Nitrobutylen beobachtet.

Die Reaction läfst zwei Erklärungen zu. Entweder kann sich salpetrige Säure einfach addiren unter Bildung einer Oxynitrolsäure von folgender Constitution :

$$C_6H_5-C^{H}_{OH}-C^{NO_2}_{NOH},$$

oder es kann zunächst eine Spaltung des Phenylnitroäthylens in Benzaldehyd und Nitromethan eintreten, das sofort in die Nitrolsäure übergeführt wird. Das letztere ist bei der Leichtigkeit, mit welcher das Phenylnitroäthylen in alkalischer Lösung Zersetzung erleidet, sehr wahrscheinlich und wird durch das später zu besprechende Verhalten des Phenylnitropropylens gegen Alkalien fast aufser Zweifel gestellt.

Das Phenylnitroäthylen verhält sich also gegen Alkalien ebenso wie diejenigen Nitroparaffine, bei denen die Nitrogruppe mit einem zugleich mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatom in Verbindung steht. Dadurch erscheint der Schlufs gerechtfertigt, dafs auch das Phenylnitroäthylen ein zugleich mit Wasserstoff und mit der Nitrogruppe verbundenes Kohlenstoffatom enthält und dafs somit seine Constitution durch die Formel :

$$C_6H_5-CH=CHNO_2$$

auszudrücken ist.

Einwirkung des Wassers auf Phenylnitroäthylen.

Haitinger giebt an, dafs Nitrobutylen durch Wasser schon bei 100° glatt in Aceton und Nitromethan gespalten

wird. Demnach liefs sich beim Phenylnitroäthylen eine Spaltung in Benzaldehyd und Nitromethan im Sinne folgender Gleichung erwarten :

$$C_6H_5-CH=CHNO_2 + H_2O = C_6H_5-COH + CH_3NO_2.$$

Es zeigte sich jedoch, dafs das Wasser erst bei höherer Temperatur einwirkt und die Reaction infolge dessen nicht glatt verläuft. Als ich Phenylnitroäthylen mit Wasser im geschlossenen Rohr 24 Stunden lang auf 100⁰ erhitzte, konnte ich absolut keine Einwirkung bemerken, dagegen zeigte sich nach ungefähr zehnstündigem Erhitzen auf 150⁰ beim Oeffnen des Rohres ziemlich beträchtlicher Druck und das Phenylnitroäthylen war in ein braunes, stark nach Benzaldehyd riechendes Oel verwandelt worden. Der Rohrinhalt wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ging eine beträchtliche Menge von Benzaldehyd über, welcher durch seinen Geruch, durch die Bildung der Disulfitverbindung und durch den Uebergang in Benzoësäure genügend identificirt wurde. Auf Nitromethan wurde mittelst der Nitrolsäurereaction vergebens geprüft. Im Destillationskolben war eine grofse Menge Harz zurückgeblieben, das mit dem bei der Darstellung des Phenylnitroäthylens erhaltenen grofse Aehnlichkeit hatte und aus dem sich keine charakterisirbaren Körper erhalten liefsen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylnitroäthylen.

Von conc. Schwefelsäure wird Phenylnitroäthylen mit intensiv gelber Farbe gelöst; die concentrirte Lösung ist orangeroth. Erhitzt man die Schwefelsäurelösung im Paraffinbad, so findet bei 85⁰ plötzlich eine äufserst heftige Reaction statt, indem unter stürmischer Entwicklung von Kohlenoxyd und schwefliger Säure völlige Verkohlung der Masse erfolgt. Zieht man die Kohle mit Wasser aus, so läfst sich in der Lösung deutlich Hydroxylamin nachweisen. Die Reaction verlief mit weniger Heftigkeit, als ich statt der concentrirten eine

mit ungefähr einem Drittel ihres Volumens Wasser verdünnte Säure anwendete. In einer solchen Schwefelsäure löst sich das Phenylnitroäthylen ziemlich schwierig auf, daher tritt es nur allmählich in Reaction. Ich erhitzte im Paraffinbad, bis schwache Gasentwicklung begann, was bei circa 85° geschah, worauf der Kolben aus dem Paraffinbad entfernt wurde. Die Reaction wurde bald ziemlich lebhaft und ging ohne äufsere Wärmezufuhr zu Ende. Die Flüssigkeit nahm dabei eine dunkelrothe Farbe an. Das entwickelte Gas brennt mit blauer Flamme und wurde, über Quecksilber aufgefangen, von Kalilauge sehr wenig, dagegen von Kupferchlorürlösung fast völlig absorbirt. Es bestand daher im Wesentlichen aus Kohlenoxyd. Schweflige Säure liefs sich darin durch den Geruch eben noch wahrnehmen. Nach beendigter Reaction wurde die Masse in Wasser gegossen, wobei sich braune amorphe Flocken abschieden, die nicht weiter untersucht wurden. Die von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit wurde destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen reichliche Mengen von Benzaldehyd übergingen, der wiederum durch die Ueberführung in die Disulfitverbindung und in Benzoësäure charakterisirt wurde. Die vom Benzaldehyd befreite Flüssigkeit enthielt in reichlicher Menge Hydroxylamin, was durch die Probe mit kalter alkalischer Kupferlösung nachgewiesen werden konnte.

Abgesehen von den amorphen Flocken sind also Kohlenoxyd, Benzaldehyd und Hydroxylamin die Producte der Einwirkung von schwach verdünnter Schwefelsäure auf Phenylnitroäthylen. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung :

$$C_6H_5{-}CH{=}CHNO_2 + H_2O = C_6H_5{-}COH + NH_2OH + CO.$$

Ich mufs dahingestellt sein lassen, ob das Phenylnitroäthylen dabei vorerst in Benzaldehyd und Nitromethan gespalten wird, oder ob unter vorübergehender Bildung einer gesättigten Verbindung $C_6H_5{-}CHOH{-}CH_2NO_2$ zunächst eine Spaltung in Mandelsäure und Hydroxylamin eintritt. Im ersteren Fall

würde das Nitromethan sofort in der von Preibisch zuerst beobachteten Weise in Kohlenoxyd und Hydroxylamin zerfallen, im letzteren Fall die Mandelsäure in Benzaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser zersetzt werden.

Spaltung des Phenylnitroäthylens durch rauchende Salzsäure.

Erhitzt man Phenylnitroäthylen mit ungefähr dem sechsfachen Volum bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure im geschlossenen Rohr 8 bis 12 Stunden im Wasserbad, so findet man nach dem Erkalten die Flüssigkeit ganz mit prächtigen weifsen Krystallen erfüllt. Am Boden des Rohrs hat sich ein gelblich gefärbtes Oel abgeschieden, das bei starkem Abkühlen gewöhnlich zu einer weifsen Masse erstarrt. Beim Oeffnen des Rohrs ist kein Druck bemerkbar. Die Krystalle lösen sich in Wasser leicht auf, während das Oel in Wasser fast unlöslich ist; zur Trennung der Spaltungsproducte wurde daher der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, die wässerige Lösung vom Oel abgegossen und letzteres wiederholt mit Wasser nachgewaschen. Die vereinigten wässerigen Flüssigkeiten wurden zur Entfernung des gelösten Oels mehreremale mit Aether ausgeschüttelt; der Aetherauszug wurde mit dem Oel vereinigt. Die wässerige Lösung gab starke Reaction auf Hydroxylamin, dagegen konnte durch Platinchlorid und Alkohol kein Salmiak nachgewiesen werden. Sie wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heifsem Alkohol aufgenommen, in welchem er sich völlig löste. Aus dieser Lösung schieden sich auf Zusatz von Aether schneeweifse federartige Krystalle aus, die durchaus das Verhalten und die Reactionen des salzsauren Hydroxylamins zeigten, dessen Zusammensetzung auch der Chlorgehalt des getrockneten Salzes entspricht.

0,379 g Substanz gaben in wässeriger mit Salpetersäure angesäuerter Lösung durch Silbernitrat gefällt 0,7927 AgCl.

	Berechnet für NH_3OHCl	Gefunden
Cl	51,1	51,74.

Das Oel wurde, nachdem der Aether im Wasserbad verjagt war, über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht; es erstarrte dort innerhalb eines Tages vollständig. Diese Substanz zeigte einen eigenthümlichen starken Geruch, war chlorhaltig, stickstofffrei und erwies sich als starke Säure. Fast unlöslich in Wasser, löste sie sich leicht in Alkohol und Aether. Aus der frisch bereiteten alkalischen Lösung wurde dieselbe durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Wurde jedoch die alkalische Lösung einige Zeit gekocht, so fällte Salpetersäure nichts mehr, dagegen gab Silbernitrat einen starken Niederschlag von Chlorsilber, und Aether zog dann eine in Wasser leicht lösliche Säure aus. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht entwickelte die Substanz einen starken Geruch nach Bittermandelöl. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Petroläther wurde sie in Gestalt kleiner, warzenfömig gruppirter Blättchen erhalten, die bei 78° schmolzen.

Diese Eigenschaften machen es zweifellos, dafs der fragliche Körper Phenylchloressigsäure, C_6H_5-CHCl-COOH, ist, deren Schmelzpunkt von Radziszewski*) zu 78° angegeben wird. Auch der Chlorgehalt ist derjenige der Phenylchloressigsäure.

0,3651 g Substanz wurden mit chlorfreier Natronlauge gekocht und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt, erhalten 0,3018 AgCl.

	Berechnet für $C_8H_7ClO_2$	Gefunden
Cl	20,82	20,45.

Ein anderer Theil der Substanz wurde nach dem Kochen mit Natronlauge mit Schwefelsäure stark übersättigt und die gebildete Mandelsäure mit Aether extrahirt. 0,2688 g des daraus dargestellten Silbersalzes hinterliefsen 0,111 Ag.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 208.

	Berechnet für C_6H_5-CHOH-COOAg	Gefunden
Ag	41,7	41,3.

Das Phenylnitroäthylen zerfällt also durch Einwirkung rauchender Salzsäure in Hydroxylamin und Phenylchloressigsäure nach folgender Gleichung :

$$C_6H_5{-}CH{=}CHNO_2 + HCl + H_2O = NH_2OH + C_6H_5{-}CHCl{-}COOH.$$

Das Phenylnitroäthylen verhält sich also in diesem Fall ähnlich wie die primären Nitroparaffine, die durch Salzsäure in Hydroxylamin und die entsprechende Fettsäure gespalten werden. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs die Reaction in der Weise vor sich geht, dafs zunächst Salzsäure addirt und dadurch ein gesättigtes Kohlenwasserstoffderivat gebildet wird, was folgende Gleichung veranschaulicht :

$$C_6H_5{-}CH{=}CHNO_2 + HCl = C_6H_5{-}CHCl{-}CH_2NO_2,$$

und dafs das so entstandene Phenylchlornitroäthan dann unter Wasseraufnahme in Hydroxylamin und Phenylchloressigsäure zerfällt.

Während beim Behandeln von Nitrobutylen mit rauchender Salzsäure bei 100° neben der Spaltung, welche α-Chlorisobuttersäure und Hydroxylamin liefert, eine complicirtere, durch die Einwirkung des Wassers hervorgerufene verläuft, tritt letztere beim Phenylnitroäthylen nicht ein. Die Reaction verläuft glatt in dem oben erörterten Sinn. Dies erklärt sich durch die früher erwähnte Beständigkeit des Phenylnitroäthylens gegen Wasser von 100°.

Reduction des Phenylnitroäthylens.

Man durfte hoffen, durch Reduction des Phenylnitroäthylens zu Phenyläthylamin, $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2NH_2$, oder zu einer entsprechenden ungesättigten Base $C_6H_5{-}CH{=}CHNH_2$ zu gelangen. Allein so vielfache Versuche auch mit mannigfaltigen Reductionsmitteln und unter veränderten Bedingungen ange-

stellt wurden, stets wurde der Stickstoff als Ammoniak abgespalten und nebenbei harzige und schmierige Producte gebildet. Auch das Bromadditionsproduct des Phenylnitroäthylens, von dem später die Rede sein wird, verhielt sich ebenso. Der Grund dieses Verhaltens kann nicht darin liegen, dafs die Gruppe NO_2 als Salpetrigsäurerest –O–N=O im Phenylnitroäthylen enthalten ist. Die im Vorstehenden mitgetheilten Reactionen des Phenylnitroäthylens, sowie der Umstand, dafs es mit Chlorkalklösung gekocht Chlorpikrin entwickelt, beweisen mit voller Sicherheit, dafs Phenylnitroäthylen ein wahrer Nitrokörper ist.

Uebrigens hat auch Haitinger aus dem Nitrobutylen keine entsprechende Base darzustellen vermocht.

Derivate des Phenylnitroäthylens.

Isophenylnitroäthylen, $(C_8H_7NO_2)_x$.

Läfst man Krystalle von Phenylnitroäthylen längere Zeit am Licht liegen, so verwandeln sich dieselben, indem sie ihre Form beibehalten, allmählich in eine weifse, undurchsichtige, glanzlose Substanz, welche vollkommen geruchlos ist und keine reizende Wirkung auf die Haut ausübt. Die Umwandlung scheint besonders leicht vor sich zu gehen, wenn die Krystalle anfangs ein wenig feucht sind. Es ist mir jedoch nicht gelungen, die Bildung der Substanz völlig nach Belieben bewirken zu können, sie erfolgt, auch unter anscheinend gleichen Umständen, bald nach kürzerer, bald nach längerer Zeit. Die Einwirkung des Lichts scheint aber durchaus nothwendig zu sein, wenigstens habe ich an im Dunkeln aufbewahrtem Phenylnitroäthylen diese Umwandlung nie beobachtet.

Der neue Körper ist in Alkohol viel schwerer löslich als Phenylnitroäthylen; man erhält ihn daraus entweder in schönen, atlasglänzenden, weifsen, rhombischen Blättchen, oder in

ebensolchen Nadeln. Trotz häufigen Umkrystallisirens zeigte der Körper keinen constanten Schmelzpunkt, sondern schmolz allmählich zwischen 172 und 180° unter schwacher Gasentwicklung und Gelbfärbung. Aus seiner concentrirten alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, löst er sich bei Zusatz von Natronlauge völlig klar auf; die Lösung wird rasch gelb. Bei der Analyse gab der Körper folgende Zahlen :

I. 0,1543 g Substanz gaben 0,0685 H_2O und 0,3625 CO_2.

II. 0,2456 g „ „ 21,8 ccm feuchten N bei 22° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_7NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	64,43	64,07	—
H	4,70	4,95	—
N	9,40	—	9,92.

Der Körper hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Phenylnitroäthylen; er ist, nach seiner Entstehung zu schliefsen, vielleicht ein Polymeres desselben.

Ein polymeres Nitrostyrol haben schon Blyth und Hofmann *) durch Nitriren von Metastyrol erhalten und als Nitrometastyrol bezeichnet. Da es als amorphes, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver beschrieben wird, ist damit das im Vorstehenden charakterisirte Umwandlungsproduct des Phenylnitroäthylens, das ich Isophenylnitroäthylen nennen möchte, nicht identisch.

Additionsproducte des Phenylnitroäthylens.

Das Phenylnitroäthylen zeigt als ungesättigter Kohlenwasserstoff die Eigenschaft, sich mit zwei Atomen der Halogene direct zu vereinigen. Die durch Addition von Brom und Chlor entstehenden Körper sind im Nachstehenden beschrieben; ein Jodadditionsproduct konnte nicht erhalten werden. Weder

*) Diese Annalen **53**, 316.

vereinigt sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöstes Jod direct mit Phenylnitroäthylen, noch gelingt es, durch Einwirkung einer alkoholischen Jodkaliumlösung auf eine ebensolche von Phenylnitroäthylendibromid das Brom durch Jod zu substituiren. Im letzteren Fall erfolgt zwar Umsetzung und Abscheidung von Bromkalium, aber die Lösung färbt sich sofort durch freiwerdendes Jod tief dunkelbraun.

Ebensowenig ist es mir gelungen, Bromwasserstoff an Phenylnitroäthylen anzulagern. Nach einstündigem Durchleiten von bromfreiem Bromwasserstoff durch eine Lösung von Phenylnitroäthylen in Chloroform und zwölfstündigem Stehenlassen der Mischung hinterblieb nach dem Verdunsten des Chloroforms nur unverändertes Phenylnitroäthylen. Auf eine Eisessiglösung von Phenylnitroäthylen wirkt Bromwasserstoff dagegen im Wesentlichen reducirend ein; man erhält aus dem Reactionsproduct viel Bromammonium neben einer dunkelbraunen Schmiere, aus der durch Extraction mit kaltem Petroläther nur eine sehr geringe Menge einer weifsen krystallinischen Substanz, anscheinend Phenylnitroäthylendibromid, gewonnen wurde. Auch beim Schütteln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure wird Phenylnitroäthylen in eine halbweiche harzige Masse verwandelt.

Phenylnitroäthylendibromid, C_6H_5–CBrH–CBrHNO$_2$.

Bringt man Phenylnitroäthylen in eine mit Bromdampf geschwängerte Atmosphäre, so zerfliefst es zunächst unter beträchtlicher Erwärmung, dann erstarrt es allmählich zu einer gelblich gefärbten krystallinischen Masse, die beim Umkrystallisiren aus Petroläther in schönen weifsen Krystallen erhalten wird. Der so entstandene Körper ist Phenylnitroäthylendibromid. Bequemer stellt man ihn dar, indem man Phenylnitroäthylen in Schwefelkohlenstoff löst, die einem Molecul entsprechende Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlen-

stoff gelöst, hinzufügt und etwa 12 Stunden stehen läfst. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt das Phenylnitroäthylendibromid in prachtvollen, grofsen, farblosen, glasglänzenden, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen zurück. Man befreit sie durch Abpressen von einer sehr geringen Menge anhaftenden Oels und krystallisirt sie am besten aus heifsem Petroläther um. Man erhält sie daraus beim Erkalten in weifsen, meist undurchsichtigen, oft nadelförmigen Krystallen, die bei 86° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,3785 g Substanz gaben 0,0965 H_2O und 0,432 CO_2.

II. 0,2047 g „ „ 0,2486 AgBr.

	Berechnet für $C_8H_7Br_2NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	31,07	31,13	—
H	2,27	2,33	—
Br	51,78	—	51,68.

Das Phenylnitroäthylendibromid ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Petroläther. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen erhält man es in völlig durchsichtigen glänzenden Krystallen. Aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt, wird es von Natronlauge gelöst.

Ueber die krystallographischen Verhältnisse des Phenylnitroäthylendibromids theilt mir Herr Dr. Lüdecke, dem ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche, Folgendes mit :

„Die Krystallformen des Phenylnitroäthylendibromids gehören dem monoklinen Krystallsystem an. Es sind Combinationen von 0 P mit ∞ P, ∞ P ∞ und P ∞ mit dem Axenverhältnifs : $\beta = 83^0 54'$ und a : b : c = 1,2568 : 1 : 1,3960; die optische Axenebene ist parallel ∞ P ∞.“

Das Dibromid spaltet sehr leicht ein Molecul Bromwasserstoff ab, dabei entsteht

Phenylbromnitroäthylen (Phenylnitroacetylenhydrobromid),
C_6H_5–CBr=$CHNO_2$.

Die Bromwasserstoffabspaltung erfolgt schon beim Kochen des Dibromids mit Alkohol; indessen gelingt es auf diese Weise nicht, reines Phenylbromnitroäthylen zu erhalten, da nebenher noch eine andere, nicht untersuchte Zersetzung verläuft. Dagegen erhält man diesen Körper leicht durch Einwirkung von kalter Sodalösung oder Natronlauge auf das Dibromid und stellt ihn dar, indem man feingepulvertes Dibromid in einen verschliefsbaren Kolben bringt, mit wenig Alkohol anfeuchtet, mit schwacher (10 procentiger) Natronlauge übergiefst und anhaltend und tüchtig schüttelt. Sobald sich das Dibromid vollständig in eine gelbe krystallinische Masse verwandelt hat, filtrirt man ab, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, trocknet und krystallisirt aus heifsem Petroläther um. Beim Erkalten schiefst das Phenylbromnitroäthylen in goldgelben, in der Flüssigkeit prachtvoll irisirenden Nadeln oder Blättchen an. Mehrmals umkrystallisirt, schmolzen dieselben bei 67 bis 68°; ihre Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,2764 g Substanz gaben 0,0639 H_2O und 0,4235 CO_2.
II. 0,0975 g „ „ 0,081 BrAg.

	Berechnet für $C_8H_6BrNO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	42,11	41,79	—
H	2,63	2,57	—
Br	35,09	—	35,35.

Das Phenylbromnitroäthylen zeigt annähernd dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Phenylnitroäthylen. Es besitzt einen eigenthümlichen, entfernt an Heu erinnernden Geruch.

Die Abspaltung eines Moleculs Bromwasserstoff vom Phenylnitroäthylendibromid kann in zweierlei Weise erfolgen. Indem entweder das Wasserstoffatom aus dem Benzaldehydrest

oder aber das letzte Wasserstoffatom des Nitromethans als Bromwasserstoff austritt, entsteht aus :

$$C_6H_5\text{–}CBrH\text{–}CBrHNO_2$$

I. II.

entweder $C_6H_5\text{–}CBr{=}CHNO_2$ oder $C_6H_5\text{–}CH{=}CBrNO_2$.

Diese beiden Isomeren müssen sich durch ihr Verhalten gegen Alkalien unterscheiden : I. wird in Alkalilauge löslich, II. darin unlöslich sein. Nun zeigt das Phenylbromnitroäthylen gegen Alkalien dasselbe Verhalten wie das Phenylnitroäthylen, d. h. es wird in der feinvertheilten Form, in der es durch Wasser aus seiner alkoholischen Lösung niederfällt, von Alkalilauge leicht und vollständig gelöst. Dem Phenylbromnitroäthylen kommt daher die Formel $C_6H_5\text{–}CBr{=}CHNO_2$ zu, es ist α-Phenylbrom-β-nitroäthylen.

Läfst man bei der Darstellung des Phenylbromnitroäthylens die Natronlauge längere Zeit unter zeitweiligem Umschütteln mit dem Reactionsproduct in Berührung, so geht dasselbe allmählich in einen weifsen, krystallinischen, natriumhaltigen Körper über, der noch näher untersucht werden soll. Er ist schwer löslich in Natronlauge und Alkohol, dagegen leicht löslich in Wasser. Eine zur vorläufigen Orientirung ausgeführte Natriumbestimmung von noch nicht völlig reinem Material ergab einen Gehalt von 8,31 pC. Na ($C_6H_5\text{–}CBr{=}CNaNO_2$ verlangt 9,2 pC. Na).

Phenylnitroäthylendichlorid, $C_6H_5\text{–}CHCl\text{–}CHClNO_2$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Phenylnitroäthylen in Chloroform löst und unter Abkühlung Chlor einleitet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt die Verbindung als ein dickflüssiges Oel, das einen durchdringenden, im verdünnten Zustand an das Aroma der Reinetten erinnernden Geruch besitzt. Das Phenylnitroäthylendichlorid ist auch bei vermindertem Druck nicht unzersetzt flüchtig, bei

seiner Destillation findet stets eine theilweise Salzsäureabspaltung statt. So zeigte ein im luftverdünnten Raum destillirtes Product einen Chlorgehalt von 28,65 pC., während das reine Dichlorid 32,27 pC. Chlor enthält. Nur einmal wurde das Dichlorid im krystallisirten Zustand erhalten. Aus flüssigem Product, das während zweier Monate in einer von einer Glocke überdeckten Schale aufbewahrt worden war, hatten sich grofse, farblose, schön glänzende Krystalle abgeschieden. Sie wurden aus der sie umgebenden Flüssigkeit genommen, abgeprefst und ihr Chlorgehalt bestimmt.

0,0995 g Substanz gaben 0,1307 AgCl.

	Berechnet für $C_8H_8Cl_2NO_2$	Gefunden
Cl	32,27	32,50.

Das Oel, aus welchem das Dichlorid auskrystallisirt war, hatte einen etwas höheren Chlorgehalt (34,26 pC.).

Die Krystalle sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, am schwersten noch in Eisessig, gar nicht in Wasser. Sie zerfliefsen in den geringsten Mengen von Aetherdampf und Chloroform. Es ist mir nicht gelungen, sie umzukrystallisiren; auch beim langsamen Verdunsten der Lösungen bleibt das Dichlorid als Oel zurück, welches erst auf Zusatz eines Fragmentes von krystallisirtem Dichlorid langsam erstarrt. Ebenso fällt aus der Lösung in Eisessig das Dichlorid durch Zusatz von Wasser als Oel aus. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle lag bei 30°; sie sind ebenso wie das flüssige Dichlorid mit Wasserdämpfen flüchtig. Sowohl aus dem festen, wie aus dem flüssigen Dichlorid entsteht durch Salzsäureabspaltung das

Phenylchlornitroäthylen, $C_6H_5-CCl=CHNO_2$.

Man stellt es auf dieselbe Weise aus dem Dichlorid dar, wie das Phenylbromnitroäthylen aus dem Dibromid. Aus Petroläther umkrystallisirt bildet es goldgelbe, glänzende, stark

und eigenthümlich riechende Blättchen oder Tafeln, die bei 48 bis 49° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1448 g Substanz gaben 0,1143 AgCl.

	Berechnet für $C_8H_6ClNO_2$	Gefunden
Cl	19,35	19,53.

Wie das Phenylbromnitroäthylen ist es in feinvertheiltem Zustand in Alkalilauge löslich.

Nitrirung des Phenylnitroäthylens.

Bekanntlich beeinflufst bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten eine in den Kern eingetretene Nitrogruppe den Verlauf einer weiteren Nitrirung derart, dafs die neu eintretende Nitrogruppe sich zur schon vorhandenen hauptsächlich in die Metastellung begiebt, falls nicht andere in den Kern eingetretene Gruppen ebenfalls beeinflussend wirken. So entsteht z. B. aus Nitrobenzol m-Dinitrobenzol, aus o-Nitrotoluol und p-Nitrotoluol 1-, 2-, 4-Dinitrotoluol :

$$C_6H_3\begin{cases}(I) & CH_3 \\ (II) & NO_2, \\ (IV) & NO_2\end{cases}$$

aus o-Nitrophenol und p-Nitrophenol 1-, 2-, 4-Dinitrophenol :

$$C_6H_3\begin{cases}(I) & OH \\ (II) & NO_2, \\ (IV) & NO_2\end{cases}$$

und aus m-Nitrobenzoësäure symmetrische Dinitrobenzoësäure :

$$C_6H_3\begin{cases}(I) & COOH \\ (III) & NO_2 \\ (V) & NO_2\end{cases}$$

Die Nitrirung von nicht nitrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen findet dagegen fast ausschliefslich in der p- und o-Stellung zur Seitenkette statt. Es war nun a priori nicht zu wissen, ob die Nitrogruppe in der Seitenkette von Einflufs auf die Nitrirung sein würde, oder nicht. Die Unter-

suchung hat ergeben, dafs die Nitrogruppe des Phenylnitroäthylens keinen Einflufs auf den Verlauf der Nitrirung ausübt und dafs die Nitrirung in demselben Sinn wie beim Toluol und ähnlichen Benzolderivaten vor sich geht.

Das Phenylnitroäthylen läfst sich sehr leicht und glatt nitriren. Man erhält dabei zwei isomere Körper, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können : einen in Alkohol ziemlich schwer löslichen — wie später gezeigt werden wird das p-Product — und einen in Alkohol leichter löslichen, das o-Product. Von diesen entsteht das p-Product in überwiegender Menge, fast ausschliefslich, wenn man in der Kältemischung nitrirt. Um das o-Product in einigermafsen erheblichen Quantitäten zu erhalten, mufs man bei etwas höherer Temperatur arbeiten.

Paranitrophenylnitroäthylen, C_6H_4 I (CH=$CHNO_2$) IV NO_2.

Zu seiner Darstellung trägt man 5 g Phenylnitroäthylen allmählich in 40 g rothe rauchende Salpetersäure ein, die durch eine Kältemischung gut abgekühlt wird. Das Phenylnitroäthylen löst sich mit schön dunkelrother Farbe auf, die anfangs ziemlich rasch wieder verblafst. Nachdem alles Phenylnitroäthylen eingetragen ist, läfst man zur Vollendung der Nitrirung das Reactionsproduct in der Kältemischung stehen. Nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Krystalle des gebildeten Nitroproducts ab. Wenn sich deren Menge nicht mehr vermehrt, giefst man in kaltes Wasser, wodurch gelbe voluminöse Flocken gefällt werden, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen verfilzten Nadeln bestehen. Man filtrirt dieselben ab, wäscht gut aus und trocknet. Die getrocknete Masse wird zunächst ein- bis zweimal mit möglichst wenig Alkohol ausgekocht, um das in geringer Menge entstandene o-Derivat zu entfernen und dann aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten krystallisiren feine hellgelbe Nadeln,

welche die Zusammensetzung eines Mononitrophenylnitroäthylens zeigen.

1. 0,2461 g Substanz gaben 0,069 H_2O und 0,4475 CO_2.
2. 0,1385 g „ „ 0,042 „ „ 0,2515 „
3. 0,208 g „ „ 26,7 cbcm feuchten N bei 19,5° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_4$	Gefunden 1.	2.	3.
C	49,48	49,59	49,52	—
H	3,09	3,12	3,37	—
N	14,13	—	—	14,55.

Ueber die Beziehung der eingetretenen Nitrogruppe zur Seitenkette mufste ein Oxydationsversuch Auskunft geben. Zu diesem Zweck wurden 2 g des Nitrophenylnitroäthylens mit Chromsäuremischung gekocht. Nach beendigter Oxydation schieden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit glänzende, noch etwas grünlich gefärbte Blättchen ab, die abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und mit Sodalösung aufgenommen wurden. Die Lösung wurde zum Kochen erhitzt und mit Salzsäure übersättigt. Beim Erkalten krystallisirten weifse Blättchen, schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und sehr leicht in Aether löslich, von der Zusammensetzung der Nitrobenzoësäuren. Durch ihren Schmelzpunkt 237° charakterisiren sie sich als p-Nitrobenzoësäure (Schmp. 238°).

0,205 g Substanz gaben 0,0563 H_2O und 0,3768 CO_2.

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$	Gefunden
C	50,3	50,13
H	2,99	3,05.

Das bei der Nitrirung von Phenylnitroäthylen gebildete, in Alkohol schwer lösliche Product ist somit p-Nitrophenylnitroäthylen. Ein solches haben P. Friedländer und J. Mähly*) beschrieben, welches sie aus p-Nitrozimmtsäure

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 848.

durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure erhalten haben. Mit diesem mufste mein Product identisch sein. Ich stellte mir zum Vergleich jenes Dinitrostyrol aus p-Nitrozimmtsäure dar und fand, dafs beide Körper in der That völlig gleiches Verhalten zeigen. Beide sind in Wasser nicht löslich, schwer in heifsem, sehr schwer in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig und Aceton. An demselben Thermometer bräunten sich beide bei ungefähr 180° und schmolzen beide bei 198°. Die mit Wasser gefällte Acetonlösung beider Körper wurde auf Zusatz von Natronlauge wieder völlig klar. Mit Schwefelsäure erwärmt, entwickelten beide stürmisch Kohlenoxyd und im Rückstand liefs sich Hydroxylamin nachweisen. An der Identität derselben läfst sich demnach nicht zweifeln. Den von Friedländer und Mähly angegebenen Eigenschaften des p-Nitrophenylnitroäthylens kann ich hinzufügen, dafs es beim vorsichtigen Erhitzen in glänzenden Nadeln sublimirt und dafs es mit Wasserdampf flüchtig ist. Mit Brom vereinigt es sich.

p-Nitrophenylnitroäthylendibromid, C_6H_4 (I) $CHBr-CHBrNO_2$ (IV) NO_2.

Man stellt dieses Dibromid dar, indem man das feingeriebene p-Nitrophenylnitroäthylen in Schwefelkohlenstoff suspendirt und die einem Molecul entsprechende Menge Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzugiebt. Läfst man die Mischung stehen, so verschwindet allmählich das p-Nitrophenylnitroäthylen und Krystalle des in Schwefelkohlenstoff gleichfalls schwerlöslichen Dibromids treten an seine Stelle. Nach etwa 12 Stunden dunstet man den Schwefelkohlenstoff ab. Man krystallisirt das zuvor abgeprefste Product am besten in der Art um, dafs man es in möglichst wenig heifsem Benzol löst und die Lösung mit heifsem Petroläther so lange versetzt, als noch Trübung und Krystallabscheidung erfolgt. Man läfst erkalten und erhält so das Dibromid in farblosen glänzenden

Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Petroläther sehr schwer löslich, in Eisessig und Benzol leichter löslich sind. Zur Brombestimmung wurde zweimal umkrystallisirte, bei 102 bis 103° schmelzende Substanz verwendet.

0,2288 g Substanz gaben 0,2426 AgBr, entspr. 0,10323 Br.

	Berechnet für $C_8H_6Br_2N_2O_4$	Gefunden
Br	45,2	45,12.

o-Nitrophenylnitroäthylen, C_6H_4 (I) $CH=CHNO_2$ (II) NO_2.

Es wurde schon oben erwähnt, dafs man, um beim Nitriren von Phenylnitroäthylen fafsbare Mengen von o-Derivat zu erhalten, bei etwas erhöhter Temperatur arbeiten mufs.

Während man fast kein o-Product erhält, wenn man die Salpetersäure durch eine Kältemischung abkühlt, wurden aus je 5 g Phenylnitroäthylen an Orthoproduct erhalten:

bei Kühlung mit Eiswasser	0,5 g,
„ „ „ Wasser von 10°	0,8 g,
„ 25 bis 30°	2,0 g.

Bei höheren Temperaturen habe ich noch nicht nitrirt, da schon bei 25 bis 30° ölige Materien gebildet werden, welche die Gesammtausbeute an nitrirtem Product vermindern.

Man trägt zur Darstellung des o-Derivats Phenylnitroäthylen allmählich in rauchende Salpetersäure ein und sorgt durch gelindes Abkühlen dafür, dafs die Temperatur sich zwischen 25 und 30° hält. Schon während des Eintragens beginnen sich reichliche Mengen von Krystallen abzuscheiden. Dieselben schmolzen, nach Entfernung der ihnen anhaftenden Salpetersäure, bei 194 bis 196° und sind demnach fast reines p-Product. Man kann die abgeschiedenen Krystalle von der Lösung durch Filtration über Asbest trennen, indefs gewährt dies für die Trennung keine besonderen Vortheile. Wenn man keine Vermehrung der Abscheidung mehr beobachten kann, giefst man das Ganze in Wasser, wodurch die Nitro-

producte in gelben voluminösen Flocken ausfallen. Man filtrirt, wäscht aus und trocknet. In der Mutterlauge befinden sich nur höchst geringe Mengen organischer Substanz. Man trennt die beiden Isomeren durch fractionirtes Auskochen mit zur Lösung unzureichenden Mengen verdünnten Alkohols ($^2/_3$ Alkohol, $^1/_3$ Wasser), in welchem das p-Product sehr schwer löslich ist. Letzteres wird hierbei mühelos rein erhalten, während die völlige Reinigung des o-Products mehr Arbeit erfordert.

Das o-Nitrophenylnitroäthylen krystallisirt aus Alkohol in gelben gekrümmten Nadeln, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, bei 106 bis 107° schmelzen und am Licht sich bräunen. Es ist in allen Lösungsmitteln, aufser in Wasser, bedeutend leichter löslich, als sein Isomeres.

1. 0,2361 g Substanz gaben 0,0696 H_2O und 0,4278 CO_2.
2. 0,0983 g „ „ 0,0303 „ „ 0,178 „

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_4$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	49,48	49,42	49,39
H	3,09	3,28	3,42.

Dafs das bei 106 bis 107° schmelzende Nitrophenylnitroäthylen ein o-Nitroderivat ist, wurde durch seine Oxydationsproducte bewiesen. Zum Zweck der Oxydation wurde es feingerieben in Wasser suspendirt, auf dem Wasserbad erwärmt und portionenweise alkalische Permanganatlösung hinzugefügt. Als schliefslich auch nach einstündigem Erwärmen keine Reduction des Permanganats mehr beobachtet werden konnte, wurde dessen Ueberschufs durch einige Tropfen Alkohol beseitigt, die vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand lieferte, aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt, gelbe Krystalle, die bei 145° schmolzen und durchaus das Verhalten der o-Nitrobenzoësäure zeigten. Namentlich hatte sowohl die freie Säure, als auch

das daraus erhaltene Baryumsalz den rein und intensiv süfsen Geschmack, welcher ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der o-Nitrobenzoësäure von ihren Isomeren bildet.

Das o-Nitrophenylnitroäthylen, aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, wird von Natronlauge klar gelöst. Mit Brom giebt es ein Additionsproduct.

o-Nitrophenylnitroäthylendibromid,
$C_6H_4(I)\,CHBrCHBrNO_2\,(H)\,NO_2$.

Man erhält es auf analoge Weise wie das p-Product und krystallisirt es in derselben Art um. Es bildet weifse Nadeln, die sehr schwer in Petroläther, schwer in kaltem, leicht in heifsem Eisessig, in Benzol und Chloroform löslich sind und die nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 90 bis 90,5° schmolzen.

0,1108 g Substanz gaben 0,119 BrAg, entspr. 0,05064 Br.

	Berechnet für $C_8H_6Br_2N_2O_4$	Gefunden
Br	45,2	45,70.

Ein m-Derivat konnte in den Mutterlaugen der p- und o-Verbindung nicht aufgefunden werden. Ob dasselbe überhaupt nicht, oder nur in sehr geringer Menge gebildet wird, kann ich nicht beurtheilen, da die in Arbeit genommenen Quantitäten zur Entscheidung dieser Frage nicht grofs genug waren.

Bei Versuchen, 1 Molecul Benzaldehyd mit 2 Moleculen Nitromethan durch Erhitzen mit Chlorzink zu condensiren und dadurch zu einer Verbindung :

$$C_6H_4-CH\begin{cases}CH_2NO_2\\CH_2NO_2\end{cases}$$

zu gelangen, welche dem von Komnenos*) aus Acetaldehyd und Malonsäureester erhaltenen Aethylidendimalonsäureäther:

$$CH_3-CH\begin{cases}CH(COOC_2H_5)_2\\CH(COOC_2H_5)_2\end{cases}$$

entsprechen würde, zeigte sich, dafs auch bei einem grofsen Ueberschufs von Nitromethan nur Phenylnitroäthylen gebildet wird. Benzaldehyd verhält sich also gegen Nitromethan gerade so wie gegen Malonsäureester und Acetessigester, mit denen er nach den Angaben von Claisen**) ebenfalls keine dem Aethylidendimalonsäureäther ähnliche Verbindung zu bilden im Stande ist.

II.

Benzaldehyd und Nitroäthan.

Phenylnitropropylen.

Nach dem Verlauf der Einwirkung von Nitromethan auf Benzaldehyd war es wahrscheinlich, dafs sich Nitroäthan mit Benzaldehyd zu einem Phenylnitropropylen:

$$C_6H_5-CH{=}CNO_2-CH_3$$

condensiren würde. Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt.

Nitroäthan und Benzaldehyd wirken weder in der Kälte, noch beim Kochen am Rückflufskühler auf einander ein. Auch durch Kochen des mit Chlorzink versetzten Gemisches beider Körper am Rückflufskühler gelingt es nicht, Condensation herbeizuführen. Dagegen findet dieselbe statt, wenn man molekulare Mengen Benzaldehyd und Nitroäthan im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Oeffnet man nach dem Erkalten das Rohr, so entweichen unter be-

---

*) Diese Annalen **218**, 158.

) Daselbst **218, 128.

trächtlichem Druck Gase und man findet den Rohrinhalt in eine obere wässerige und eine untere schwarzbraune, dickflüssige Schicht gesondert. Aus letzterer läfst sich durch Destillation mit Wasserdampf eine geringe Menge von Phenylnitropropylen isoliren. Nach den bei der Darstellung des Phenylnitroäthylens gemachten Erfahrungen wurde nun ohne weitere Versuche zur Anwendung des Chlorzinks als Condensationsmittel geschritten und bei dem im Folgenden beschriebenen Verfahren die besten Resultate erhalten. Bemerkenswerth ist, dafs die Condensation beim Nitroäthan bei beträchtlich niedrigerer Temperatur erfolgt, als beim Nitromethan.

Darstellung des Phenylnitropropylens.

Man setzt zu 25 g einer aus Benzaldehyd und Nitroäthan im Verhältnifs ihrer Molekulargewichte bereiteten Mischung 1,5 g Chlorzink, schmilzt das Gemisch in sehr starkwandige enge Röhren von Kaliglas ein und erhitzt etwa 6 Stunden bei 130 bis 140°. Beim Oeffnen der Röhren entweichen unter starkem Druck grofse Mengen von Gas. Der Rohrinhalt bildet zwei Schichten; er wird in einen Destillationskolben gebracht und mit Wasserdampf destillirt. Nachdem die unveränderten Reste von Nitroäthan und Benzaldehyd übergetrieben sind, riechen die übergehenden Tropfen stark und angenehm, an Muskatnufs erinnernd; sie erstarren dann in der Vorlage zu prachtvollen, gelben, langen Prismen, welche nach dem Abpressen fast reines Phenylnitropropylen sind.

Das vor dem Phenylnitropropylen übergegangene, resp. aus dem mit übergegangenen Wasser durch Destillation gewonnene Gemisch von Nitroäthan und Benzaldehyd wird auf's Neue mit Chlorzink eingeschmolzen und, vortheilhaft etwas höher als das erste Mal (auf 140 bis 150°), erhitzt. Nach dem zweiten Erhitzen zeigt sich der Rohrinhalt meist nicht in zwei

Schichten getrennt, dagegen bemerkt man oft dünne Blättchen, die in Wasser aufserordentlich leicht löslich sind, vielleicht wasserhaltiges krystallisirtes Chlorzink. Schon beim dritten Erhitzen liefert das Gemisch nur noch sehr wenig Phenylnitropropylen.

Die Condensation von Benzaldehyd mit Nitroäthan erfolgt bei weitem nicht so glatt, wie die mit Nitromethan. Es treten bedeutend gröfsere Harzmassen auf und durch tiefergreifende Zersetzungen wird oft so viel Gas gebildet, dafs auch mit gröfster Sorgfalt vorgerichtete Röhren den Druck nicht aushalten und explodiren. Aber auch abgesehen von diesen durch die Explosionen herbeigeführten Verlusten ist die Ausbeute eine höchst mifsliche und schwankende. Sie variirte bei den einzelnen Operationen von 11 bis 21 pC. der theoretischen Menge. Bei der bestgelungenen Darstellung, bei welcher keine Explosionen vorkamen, betrug die Gesammtausbeute 25 pC. der berechneten. Dies schlechte Resultat erklärt sich theils durch die oben erwähnte, in ausgedehntem Mafse stattfindende Verharzung, theils dadurch, dafs die Reaction zwischen Nitroäthan und Benzaldehyd theilweise in anderer Richtung verläuft.

Aus dem nach dem Abtreiben des Phenylnitropropylens in dem Destillationskolben verbliebenen, über dem Harzrückstand befindlichen Wasser hatten sich nämlich bei den meisten Darstellungen weifse, blumenkohlähnlich aggregirte Krystallmassen abgeschieden. Regelmäfsig war dies der Fall, wenn schon einmal mit Wasserdampf übergetriebenes Material zur Verwendung gekommen war. Durch Einengen der Flüssigkeit wurden noch weitere Mengen der Substanz erhalten. Dieselbe löst sich sehr schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten in Gestalt weifser, benzoësäureähnlichen Blättchen abscheidet. In Alkohol und Aether, sowie in Salzsäure löst sich der Körper leicht; er

schmilzt bei 125 bis 126° und verflüchtigt sich, auf dem Platinblech erhitzt, vollständig. Bei der qualitativen Prüfung erweist er sich als stickstoffhaltig. Er ist unlöslich in kalter Natronlauge und entwickelt, mit Kalkhydrat in der Kälte zusammengerieben, kein Ammoniak; wohl aber giebt er beim Kochen mit Natronlauge reichlich Ammoniak aus. Die bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekochte Lösung in Natronlauge bleibt beim Erkalten klar, Salzsäure fällt daraus eine weifse Substanz, die durch ihre Sublimationsfähigkeit und ihren Schmelzpunkt (gefunden 121°) als Benzoësäure erkannt wurde. Bei der Elementaranalyse gab der Körper folgende Zahlen :

0,226 g Substanz gaben 0,1192 H_2O und 0,5731 CO_2.

	Berechnet für $C_6H_5CONH_2$	Gefunden
C	69,43	69,30
H	5,78	5,86.

Nach alledem kann es nicht zweifelhaft sein, dafs die fragliche Substanz Benzamid (Schmelzpunkt 128°) ist. Zum Ueberflufs wurde noch das Ammoniak bestimmt, welches beim Kochen mit Natronlauge abgespalten wird.

0,24 g Substanz wurden mit ammoniakfreier Natronlauge destillirt und das übergehende Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen; es hatte 1,9153 cbcm Normalschwefelsäure neutralisirt und entspricht daher 0,0268 N.

	Berechnet für $C_6H_5CONH_2$	Gefunden
N	11,56	11,17.

Wenn man sich über die Entstehung des Benzamids Rechenschaft geben will, mufs man bedenken, dafs unter den beschriebenen Umständen das Nitroäthan bei hohem Druck und hoher Temperatur längere Zeit der Einwirkung einer concentrirten Chlorzinklösung ausgesetzt bleibt. Von Anfang an ist dies der Fall bei denjenigen Darstellungen, die mit durch Wasserdampf übergetriebenem und daher feuchtem

Material bewirkt werden. Nimmt man an, dafs unter den erwähnten Bedingungen die concentrirte Chlorzinklösung auf Nitroäthan wie Salzsäure wirke, d. h. Hydroxylamin abspalte — eine Annahme, die zum mindesten nicht unwahrscheinlich ist — so wird die Bildung des Benzamids leicht verständlich. V. Meyer und Andere haben nämlich in neuerer Zeit gezeigt, dafs sich Hydroxylamin mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt zu den sogenannten Aldoximen und Acetoximen vereinigt. Benzaldehyd und Hydroxylamin liefern dabei Benzaldoxim *), $C_6H_5-CH=NOH$. Dieser Körper wandelt sich nun, wie Petraczek **) gefunden hat, bei höherer Temperatur in das isomere Benzamid um. Demnach wird die Entstehung des Benzamids in unserem Fall durch folgende Gleichung veranschaulicht :

$$\text{I.}\quad C_2H_5NO_2 + H_2O = CH_3\text{-}COOH + N^{OH}_{H_2};$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5C^{O}_{H} + {}^{H_2}_{OH}N = H_2O + C_6H_5\text{-}C\Big\langle^{H}_{NOH};$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5\text{-}C\Big\langle^{H}_{NOH} = C_6H_5\text{-}CONH_2.$$

Essigsäure, die nach Gleichung I. in entsprechender Menge hätte gebildet werden müssen, konnte allerdings im Destillat nicht nachgewiesen werden. Indessen scheint mir das Fehlen derselben nicht gegen die Zulässigkeit der eben erörterten Anschauung über die Bildung des Benzamids zu sprechen, da bei so tiefgreifenden Zersetzungen, wie sie, nach der stattfindenden Verharzung zu schliefsen, in dem Reactionsgemisch vor sich gehen müssen, auch wohl die Essigsäure in Mitleidenschaft gezogen worden sein kann.

Die schlechte Ausbeute an Phenylnitropropylen gab Veranlassung, zu versuchen, ob man nicht durch Einwirkung von

---

*) Petraczek, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2785.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 824.

Jodmethyl auf Phenylnitroäthylennatrium Phenylnitropropylen erzeugen könne. Zu diesem Zweck wurde Phenylnitroäthylen in Methylalkohol gelöst, die berechnete Menge farbloses Jodmethyl zugesetzt, zur Mischung die entsprechende Menge Natrium, ebenfalls in Methylalkohol gelöst, gefügt und am Rückflufskühler zum Kochen erhitzt. Während des Kochens schieden sich reichliche Mengen Jodnatrium ab; als keine Abscheidung mehr erfolgte, wurde in Wasser gegossen. Dasselbe fällte ein zähes, harziges, dunkelbraunes Oel, das kein Phenylnitropropylen enthielt; sonst ist es noch nicht näher untersucht worden. Dieses Resultat entspricht völlig den Erfahrungen, die bei den Nitroparaffinen gemacht wurden. In dieselben lassen sich auf die angegebene Art ebenfalls keine Alkyle einführen.

Phenylnitropropylen, $C_6H_5-CH=CNO_2-CH_3$.

Das Phenylnitropropylen ist ebenso wie das Phenylnitroäthylen, dem es in seinen physikalischen Eigenschaften überhaupt sehr ähnelt, ein Körper von grofsem Krystallisationsvermögen. Es bildet, aus Petroläther umkrystallisirt, schön gelbe glänzende Nadeln, die bei 64° schmelzen. Durch langsames Verdunsten seiner Lösungen in Petroläther erhält man es in gut ausgebildeten, durchsichtigen, rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, welche, mit Phenylnitropropylen beladen, durchdringend und angenehm, an Muscatnufs erinnernd riechen. Seine Wirkung auf Haut und Schleimhäute ist bei weitem nicht so energisch, wie die des Phenylnitroäthylens, doch immerhin bemerklich. In seinen Löslichkeitsverhältnissen zeigt es ziemliche Uebereinstimmung mit dem Phenylnitroäthylen. Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2001 g Substanz gaben 0,0984 H_2O und 0,4886 CO_2.
II 0,244 g " " 0,1268 " " 0,591 "

III. 0,3506 g Substanz gaben 27,2 cbcm feuchten N bei 16,5° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9NO_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	66,26	66,59	66,06	—
H	5,52	5,26	5,77	—
N	8,59	—	—	8,94.

Das Phenylnitropropylen entsteht aus Benzaldehyd und Nitroäthan nach folgender Gleichung :

$$C_6H_5CHO + H_2NO_2C{-}CH_3 = H_2O + C_6H_5{-}CH{=}CNO_2{-}CH_3.$$

Sein Verhalten bei der Oxydation, gegen Alkalien und gegen rauchende Salzsäure bestätigen die aus seiner Synthese gefolgerte Structur. Es entspricht möglicherweise dem von Haitinger *) dargestellten Nitroamylen, doch ist letzteres noch nicht so genau untersucht, dafs man darüber sicher entscheiden könnte.

Oxydation des Phenylnitropropylens. — Bei der Oxydation des Phenylnitropropylens wurde genau so wie bei der des Phenylnitroäthylens verfahren und dasselbe Product, Benzoësäure, erhalten. Die Analyse des aus dieser dargestellten Silbersalzes gab folgende Werthe :

0,1032 g Substanz hinterliefsen 0,0481 Ag.

	Berechnet für C_6H_5COOAg	Gefunden
Ag	47,16	46,71.

Verhalten gegen Alkalien. — Phenylnitropropylen löst sich nicht in Alkalilauge, es enthält kein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom. Kocht man es aber kurze Zeit mit zehnprocentiger Natronlauge, so tritt ein starker Geruch nach Bittermandelöl auf und die Lösung giebt nach dem Erkalten schön und deutlich die Nitrolsäurereaction. Das Phenylnitropropylen wird also durch Alkalien in seine Compo-

*) Monatshefte 1881, 290.

nenten, Bittermandelöl und Nitroäthan, gespalten nach der Gleichung:

$$C_6H_5-CH=CNO_2-CH_3 + H_2O = C_6H_5-COH + C_2H_5NO_2.$$

Es ist nicht möglich, durch Isolirung des Nitroäthans und seine Ueberführung in Aethylamin bezw. dessen Chloroplatinat analytische Beweise für diese Spaltung beizubringen. Denn die Einwirkung der kochenden Natronlauge geht ziemlich langsam vor sich, infolge dessen ist bei kurzem Kochen die Menge des gebildeten Nitroäthans sehr gering; kocht man aber längere Zeit, so wird das gebildete Nitroäthan unter theilweiser Verharzung völlig zersetzt, was nach den Untersuchungen von V. Meyer*) über die Einwirkung von Alkalien auf Nitroäthan und Aethylnitrolsäure selbstverständlich erscheint. Jedoch genügen die bei dieser Reaction beobachteten Erscheinungen, um die Einwirkung des Alkali's klar zu legen.

Diese Spaltung des Phenylnitropropylens läfst erstens keinen Zweifel über seine Constitution. Zweitens aber giebt sie eine Erklärung dafür, dafs die alkalische Lösung des Phenylnitroäthylens die Nitrolsäurereaction zeigt. Es ist augenscheinlich, dafs das Phenylnitroäthylen durch Alkalilauge in derselben Weise schon in der Kälte gespalten wird, wie das Phenylnitropropylen beim Kochen, und dafs die Nitrolsäurereaction durch das bei der Spaltung des Phenylnitroäthylens entstehende Nitromethan hervorgerufen wird. Durch die Unbeständigkeit der alkalischen Nitromethanlösung**) erklärt sich auch die eintretende Verharzung zur Genüge.

Auffallend erscheint nach dem Mitgetheilten die Beobachtung Haitinger's, dafs Nitroamylen, dem er die Structur $(CH_3)_2=C=CNO_2-CH_3$ zuschreibt, in alkalischer Lösung mit

*) Diese Annalen **171**, 28; **175**, 88 u. f.

) V. Meyer, diese Annalen **171, 34.

salpetrigsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure versetzt, deutlich eine blaue Färbung — Pseudonitrolreaction — und nur schwach die rothe Färbung — Nitrolsäurereaction — zeigt.

Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Phenylnitropropylen. — Da das Phenylnitroäthylen bei der Spaltung durch Salzsäure sich wie ein primäres Nitroparaffin verhält, war zu erwarten, dafs das Phenylnitropropylen gegen Salzsäure ein ähnliches Verhalten wie die secundären Nitroparaffine zeigen würde, zu denen es in derselben Beziehung steht, wie das Phenylnitroäthylen zu den primären Nitrokohlenwasserstoffen der Fettreihe. Meyer und Locher *) haben gefunden, dafs die secundären Nitroverbindungen beim Erhitzen mit Salzsäure sich unter Verharzung völlig zersetzen, wobei viel Salmiak gebildet wird. Der Versuch hat gezeigt, dafs sich Phenylnitropropylen vollständig entsprechend verhält.

2 g Phenylnitropropylen wurden mit dem sechsfachen Volumen rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohrs machte sich nur wenig Druck bemerkbar. Die wässerige Flüssigkeit war mit theils theerigen, theils flockigen braunschwarzen Zersetzungsproducten erfüllt, welche ihr durch Ausschütteln mit Aether entzogen und nicht weiter untersucht wurden. Die von den organischen Körpern befreite Lösung gab schwache, aber völlig deutliche Reaction auf Hydroxylamin. Sie enthielt grofse Mengen von Salmiak, der gröfstentheils zurückblieb, als der trockene Abdampfungsrückstand mit heifsem absolutem Alkohol ausgezogen wurde; in wägbarer Menge liefs sich Hydroxylamin aus der alkoholischen Lösung nicht erhalten.

---

*) Diese Annalen **180**, 163.

Derivate des Phenylnitropropylens.

Von den Abkömmlingen des Phenylnitropropylens wurden bis jetzt nur das Dibromid und die Nitrirungsproducte dargestellt. Die Bildung eines polymeren Phenylnitropropylens konnte nicht beobachtet werden.

Phenylnitropropylendibromid, $C_6H_5-CHBr-CBrNO_2-CH_3$.

Seine Darstellungsweise ist der des Phenylnitroäthylendibromids völlig entsprechend. Man erhält es durch Umkrystallisiren aus Petroläther in weifsen, dem Phenylnitroäthylendibromid ähnlichen Krystallen, beim langsamen Verdunsten seiner Petrolätherlösung in schön ausgebildeten, völlig durchsichtigen glänzenden Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 77 bis 78,5°; ein schärferer Schmelzpunkt konnte ihm auch durch oft wiederholtes Umkrystallisiren nicht ertheilt werden. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es durchaus dem Phenylnitroäthylendibromid.

I. 0,4335 g gaben 0,1093 H_2O und 0,5283 CO_2.

II. 0,235 g Substanz gaben 0,271 AgBr.

	Berechnet für $C_9H_9Br_2NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	33,44	33,24	—
H	2,8	2,8	—
Br	49,54	—	49,07.

In seinem chemischen Verhalten unterscheidet es sich vom Phenylnitroäthylendibromid durch seine Beständigkeit gegen Alkalien. Während man dem letzteren schon durch Schütteln mit kalter Sodalösung oder Natronlauge ein Molecul Bromwasserstoff entziehen kann, wird das Dibromid des Phenylnitropropylens von Natronlauge selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbad nicht verändert.

Nitrirung des Phenylnitropropylens.

Da mir nur 5 g Phenylnitropropylen für die Nitrirung

zur Verfügung standen und mir daran lag, jedes der beiden zu erwartenden isomeren Nitroproducte in zur Charakterisirung ausreichender Menge zu erhalten, wurde nach den beim Phenylnitroäthylen gemachten Erfahrungen ohne weitere Vorversuche folgendermafsen verfahren.

5 g Phenylnitropropylen wurden portionenweise in die achtfache Menge rother rauchender Salpetersäure eingetragen und die Temperatur auf 20° bis 25° erhalten. Das Phenylnitropropylen löst sich mit schwarzbrauner Farbe auf, die bald durch Dunkelroth in Blutroth übergeht und nach kurzer Zeit fast völlig verschwindet. Krystallabscheidung wurde weder während des Eintragens, noch bei einviertelstündigem Stehen des Reactionsgemisches bemerkt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde in Wasser gegossen und dadurch das Nitroproduct in schön gelben, compacten Flocken abgeschieden, die abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurden. Durch fractionirtes Auskochen mit verdünntem Alkohol und Fällen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser wurden zwei isomere Producte isolirt. Die Trennung der beiden Körper ist jedoch viel schwieriger als die der betreffenden Aethylenderivate und mit beträchtlichem Verlust verbunden.

Paranitrophenylnitropropylen, C_6H_4 (IV) NO_2 (I) $CHCNO_2CH_3$.

Dasselbe wurde aus dem in Alkohol schwerer löslichen Theil des Rohproducts gewonnen. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es gelbe Nadeln, die bei 114 bis 115° schmelzen.

0,3012 g gaben 0,1054 H_2O und 0,5681 CO_2.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$	Gefunden
C	51,92	51,44
H	3,85	3,89

Die Oxydation, welche wie beim o-Nitrophenylnitroäthylen

mit alkalischer Permanganatlösung ausgeführt wurde, lieferte weifse Blättchen, welche durch den Schmelzpunkt 235° und ihre Löslichkeitsverhältnisse sich als p-Nitrobenzoësäure kennzeichneten. Das daraus dargestellte und aus Wasser umkrystallisirte Barytsalz hatte die Zusammensetzung des p-nitrobenzoësauren Baryts.

0,1994 g Barytsalz verloren bei 110° 0,0313 H_2O und gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen 0,0821 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_4NO_2COO)_2Ba + 5H_2O$	Gefunden
H_2O	16,1	15,7
Ba	24,51	24,21.

Orthonitrophenylnitropropylen, $C_6H_4(II)NO_2(I)CH{=}CNO_2{-}CH_3$.

Dasselbe wurde aus den leichter löslichen Fractionen des Rohproducts durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in hellgelben Blättchen oder Täfelchen erhalten, welche in ihrer Form an Kupfervitriolkrystalle erinnern. Sie schmolzen noch nicht völlig scharf bei 76 bis 77°; weiteres Umkrystallisiren gestattete die erhaltene Menge nicht.

0,1684 g Substanz gaben 0,0625 H_2O und 0,3184 CO_2.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$	Gefunden
C	51,92	51,57
H	3,85	4,12.

Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung lieferte es o-Nitrobenzoësäure, die durch ihren Schmelzpunkt (gefunden 146°, Schmelzpunkt der o-Nitrobenzoësäure 147°), ihre Löslichkeitsverhältnisse und ihren süfsen Geschmack hinlänglich sicher erkannt wurde.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Halle.

Das Lupinidin aus Lupinus luteus;

von *Georg Baumert.*

In meiner letzten Mittheilung *) habe ich nachgewiesen, dafs der flüssige Theil der Alkaloïde aus Lupinus luteus nicht, wie man seither allgemein annahm, ein Gemisch der Basen $C_8H_{17}NO$ und $C_7H_{15}NO$, sondern eine einheitliche Substanz $C_8H_{15}N$ ist, die ich als Lupinidin bezeichnet habe.

Nachstehend lasse ich nun eine genauere Charakteristik dieses neuen Alkaloïds folgen.

Trennung des Lupinidins vom Lupinin. — Die seither gebräuchliche Methode **) der Darstellung der Alkaloïde aus dem Samen der gelben Lupine durch Auslaugung mittelst salzsäurehaltigen Alkohols liefert im wesentlichen ein Gemenge der Chloride des Lupinins und Lupinidins in Gestalt eines braunen, nicht selten krystallinisch erstarrenden Syrups.

Die Beantwortung der Frage nun, wie aus diesem in geeigneter Weise gereinigten Alkaloïdextract die einzelnen Componenten, Lupinin und Lupinidin, zu isoliren seien, ist nach den Ergebnissen meiner letzten Mittheilung identisch geworden mit der früheren Aufgabe der Zerlegung der Gesammtalkaloïde in einen krystallisirbaren (Lupinin) und einen nicht krystallisirbaren Theil (Lupinidin).

---

*) Diese Annalen **224**, 321 und ff.

) In gröfserem Mafsstabe ausgeführt und beschrieben von G. Liebscher in J. Kühn's Berichten aus dem landwirth. Inst. der Univ. Halle, Heft **2, 64. Vergl. auch G. Baumert: Das Lupinin, Nobbe's landwirth. Versuchs-Stationen **27**, 24.

Zu diesem Zweck versetzte A. Beyer*) die *alkoholische* Lösung des salzsauren Alkaloïdgemisches mit einer concentrirten *wässerigen* Platinchloridlösung : der Niederschlag ist Lupinidinchloroplatinat, während Lupininplatinchlorid in Lösung bleibt.

Diese, auf die Löslichkeitsdifferenz der Platindoppelsalze des Lupinins und Lupinidins gegründete Trennungsmethode ist zweifellos nicht nur die einfachste, sondern zugleich auch vollkommenste; sie ist bei geeigneter Verdünnung der alkoholischen Alkaloïdlösung quantitativ und auch mehrfach schon dazu benutzt worden, das „Verhältnifs des krystallisirbaren zum flüssigen Alkaloïd" in den verschiedenen Theilen und Entwickelungsstadien der Lupinenpflanze festzustellen**). Der Beyer'schen Trennungsmethode wird man sich also stets bedienen, wenn es sich nicht um Zerlegung gröfserer Mengen von Alkaloïdextracten handelt. Ist dies jedoch der Fall, so steht diesem Verfahren die Kostbarkeit des Trennungsmittels im Wege; dazu kommt, dafs der äufserst schwer lösliche Niederschlag, das Lupinidinchloroplatinat, sich nur schwierig zerlegen läfst, wodurch die Regenerirung des Platinchlorids sehr zeitraubend wird.

Freilich gelingt es nach dem Vorgange von Siewert***) durch Destillation der Basen im Wasserstoffstrom das niedriger siedende Lupinin vom höher siedenden Lupinidin zu scheiden. Diese Operation indessen bleibt, wenn sie nicht sehr oft wiederholt wird, in ihren Resultaten ziemlich unvollkommen. Ich empfahl deshalb seiner Zeit, als es sich nur um die Isolirung des Lupinins handelte †), die Siewert'sche Methode

---

*) Landwirth. Versuchs-Stationen **14**, 161.

**) G. Liebscher, a. a. O. 102.

***) Landwirth. Versuchs-Stationen **12**, 306.

†) Daselbst **27**, 26.

mit derjenigen von Beyer zu combiniren, in der Weise, dafs man zunächst ein möglichst lupininreiches Destillat herstellt, sodann durch Umkrystallisiren daraus den gröfsten Theil des Lupinins gewinnt, und endlich die Mutterlauge in der oben angegebenen Art mit Platinchlorid zerlegt. Bei der Siewert-schen Destillationsmethode erleidet man übrigens Substanzverluste in Gestalt theerähnlicher Retortenrückstände.

Nach den vielfachen Erfahrungen, die ich im Lauf meiner Untersuchungen über das Lupinin sowohl wie über das Lupinidin gesammelt habe, fand ich schliefslich ein Scheidungsverfahren, welches, mit Umgehung der Destillation, in gröfserem Mafsstabe ausführbar ist, ohne dafs es gröfserer Mengen von Platinchlorid bedarf, was, wie erwähnt, die Anwendbarkeit der Beyer'schen Methode beschränkt.

Mein neues Verfahren der Trennung des Lupinins vom Lupinidin gründet sich auf das Verhalten dieser beiden Alkaloïde zu überschüssiger Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol. A. a. O.*) habe ich gezeigt, dafs das Lupinin ein krystallisirbares, stark hygroskopisches, in absolutem Alkohol lösliches neutrales Sulfat liefert. Dagegen gelang die Darstellung eines charakteristischen sauren Salzes nicht; falls ein solches überhaupt existirt, ist es ein in absolutem Alkohol leicht löslicher Syrup, den man immer bekommt, wenn man das Lupinin in einem Ueberschufs von Schwefelsäure auflöst und die Lösung eindampft.

Diese Umstände sind nun aber gerade die Bedingung zur Bildung eines sehr charakteristischen, in absolutem Alkohol schwer löslichen sauren Lupinidinsulfats, welches ich schon in meiner letzten Mittheilung erwähnte und auf das ich weiter unten noch specieller zu sprechen komme.

Behandelt man also ein stark schwefelsaures Gemisch von

---

*) Landwirth. Versuchs-Stationen 27, 48 bis 50.

Lupinin und Lupinidin in geeigneter Weise mit absolutem Alkohol, so scheidet man das Lupinidin der Hauptmenge nach vom Lupinin und hat nur noch nöthig die Beyer'sche Platinsalzmethode ergänzungsweise in Anwendung zu bringen.

Zur Trennung des Lupinidins vom Lupinin in gröfseren Mengen verfahre ich folgendermafsen :

Die Lupinenkörner werden in der gewöhnlichen Weise mit verdünntem Alkohol extrahirt, nur mit dem Unterschied, dafs man zum Ansäuern des Extrahirungsmittels statt der Salzsäure Schwefelsäure verwendet.

Die in der üblichen Art von Fett u. s. w. möglichst befreiten Sulfatlösungen dampft man zur Syrupconsistenz ein und reibt den Rückstand mit absolutem Alkohol an. Sollte hierbei eine Ausscheidung noch nicht stattfinden, so dampft man den Alkohol ab. Dieser nimmt soviel Wasser mit fort, dafs der Rückstand jetzt meist schon blätterig krystallinisch erstarrt. Bis dieses Ziel erreicht ist, mufs das Abdampfen mit Alkohol wiederholt werden. Reibt man dann den über Schwefelsäure erkalteten, krystallinisch erstarrten Rückstand mit successive zuzusetzenden Mengen von absolutem Alkohol an, so scheidet sich ein weifses Krystallmehl aus, dessen Menge sich beim Stehen über Schwefelsäure noch vermehrt. Das ausgeschiedene saure Lupinidinsulfat trennt man mittelst des Vacuumfilters von der Mutterlauge, dampft diese ein und reibt den Verdampfungsrückstand mit absolutem Alkohol an, den man vorher zum Waschen des Niederschlages auf dem Filter verwendet hatte. In dieser Weise arbeitet man weiter, bis entweder beim Aufnehmen des Verdampfungsrückstandes mit absolutem Alkohol eine Abscheidung überhaupt nicht mehr erfolgt, oder, falls dies noch geschieht, diese sich beim Waschen mit absolutem Alkohol wieder auflöst; im letzteren Fall bestand sie vorwiegend aus schwefelsaurem Lupinin.

Bei meisten Versuchen zeigte schon die dritte Ausschei-

dung dieses Verhalten; mithin war die Hauptmenge des Lupinidins in den beiden ersten Ausscheidungen enthalten.

Die Mutterlauge von der zweiten, vereinigt mit der beim Waschen erfolgten Auflösung der dritten Ausscheidung, wurde von Alkohol befreit, in Wasser gelöst und so lange mit Chlorbaryum versetzt, als noch ein Niederschlag entstand.

Das Filtrat, im wesentlichen aus salzsaurem Lupinin bestehend, dem untergeordnete Mengen des gleichen Lupinidinsalzes beigemischt sind, kann nun sehr leicht durch Zusatz von Platinchlorid nach Beyer's Angabe zerlegt werden, und zwar wird man zu der eingeengten und mit dem gleichen Volumen Alkohol wieder verdünnten Flüssigkeit nur so viel Platinchlorid zufügen, als noch Lupinidinchloroplatinat gefällt wird.

Diese Trennungsmethode liefert also das Lupinidin zum gröfsten Theil als saures Sulfat und zu einem kleinen Theil als Platindoppelsalz; sie ist zwar etwas umständlicher als diejenige von Beyer, gelingt aber vollständig, bedingt keinen Verlust und setzt keinen grofsen Vorrath an Platinchlorid voraus.

Einige Salze des Lupinidins sind in der letzten Mittheilung nur oberflächlich erwähnt worden, weshalb ich hier zunächst genauere Angaben über ihre Eigenschaften folgen lasse.

Lupinidinplatinchlorid entsteht als amorpher, voluminöser, hellgelber Niederschlag auf Zusatz von wässeriger Platinchloridlösung zu einer wässerigen oder alkoholischen Lösung des salzsauren Alkaloïds. In diesem Zustande löst sich der Niederschlag in stark verdünnten Flüssigkeiten leicht auf, um nach einiger Zeit in mehr oder minder gut ausgebildeten Krystallen sich wieder auszuscheiden, die dann selbst in heifsem Wasser nur wenig, leichter in verdünnter Salzsäure, in verdünntem Alkohol dagegen fast gar nicht löslich

sind. Je nach Concentration und Temperatur der Lösung, vielleicht auch abhängig von dem Säuregehalt der Flüssigkeit, aus welcher die Abscheidung des Salzes erfolgt, erscheint es in den verschiedensten Formen, die äufserlich von einander oft mehr abweichen als diejenigen ganz verschiedener Salze, so dafs man nur schwer die Ueberzeugung gewinnt, dafs es sich wirklich um ein Salz einer und derselben Base handelt, besonders wenn, wie im vorliegenden Fall, ältere Arbeiten übereinstimmend ein Basengemenge constatirt zu haben behaupten.

Ich unterschied im Lauf der Zeit an dem Lupinidinplatinchlorid folgende, in einander überführbare Modificationen: orangerothe langgestreckte Krystalle; hellere feine Nadeln und lebhaft glänzende Flittern; dunkelrothe grobkörnige krystallinische Massen; sehr zarte hellgelbe sandige Pulver; orangegelbe Blätter; staubfeine gelbbraune Pulver.

Die pulverigen Massen wiederum enthalten Bestandtheile von so verschiedenem specifischen Gewicht, dafs sie sich durch Schlämmen bequem in zwei Theile zerlegen lassen.

Herr Dr. O. Lüdecke hat sich der Mühe unterzogen, die genannten Präparate sämmtlich krystallographisch zu untersuchen und theilt mir darüber freundlichst folgendes mit:

„Die Krystallformen der verschiedenen Platinsalze erweisen sich unter dem Mikroskop *alle* als rhombische; je kleiner die Krystalle sind, desto flächenreicher sind sie; je gröfser sie werden, desto rauher werden die Flächen. Die einfachste Form ist eine Combination von einem Doma mit der rhombischen Säule. Zwischen gekreuzten Nikols erweisen sich die Maxima der Auslöschungsrichtungen als parallel der Säulenkante und Domenkante.“

Beim Trocknen über 100^0 giebt das Lupinidinplatinsalz allmählich Wasser ab; der Gewichtsverlust wird aber erst bei 135^0 constant und entspricht dann $2 H_2O$ (= 5,32 pC. im

Mittel); bei weiterem Erhitzen tritt allmählich fortschreitend Entfärbung, gegen 230° meist Verkohlung ohne vorgängiges Schmelzen ein.

Das bei 135° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung *):

$$C_{16}H_{32}N_2PtCl_6 + 2\,H_2O = (C_8H_{15}N\,.\,HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O.$$

Chlorwasserstoffsaures Lupinidin, durch Zersetzung des Platinsalzes mittelst Schwefelwasserstoff oder durch Auflösen der freien Base in Salzsäure dargestellt, bildet einen gelben, im Vacuum erst nach langer Zeit krystallinisch erstarrenden Syrup, aus welchem man durch Behandlung mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether grofse, aber äufserst zerfliefsliche Krystalle erhält.

„Dieselben scheinen, nach dem Urtheil des Herrn Dr. O. Lüdecke, rhombisch zu sein; anscheinend sind es Combinationen der stumpfwinkligen rhombischen Säule ∞P mit der Basis $0P$, dem Brachypinakoïd $\infty \breve{P} \infty$ und einem Brachydoma $\breve{P} \infty$. Die stark hygroskopischen Eigenschaften des Salzes verhinderten genaue Messungen auf dem Goniometer."

Aus demselben Grund wurde auf die Analyse verzichtet.

Lupinidingoldchlorid entsteht als hellgelber, käsiger Niederschlag auf Zusatz von Goldchlorid zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem Lupinidin. Beim Erwärmen oder auf Zusatz von absolutem Alkohol löst sich das Goldsalz leicht auf, zersetzt sich aber bald unter Abscheidung von Metallschüppchen.

Seine Zusammensetzung konnte deshalb nicht ermittelt werden.

Saures schwefelsaures Lupinidin. — Die Gewinnung dieses Salzes aus den Rohalkaloïden ist bereits oben angegeben

---

*) Originalanalyse s. landwirth. Versuchs-Stationen **30**, 321; im Resultat mitgetheilt in meiner letzten Publikation in diesen Annalen **224**, 325.

worden. Zur weiteren Reinigung läfst man das weifse Krystallmehl in einem geräumigen Becherglase mit einigen Tropfen Wasser zerfliefsen, erwärmt den dunklen Syrup im Wasserbad und fügt unter stetem Umrühren successive das dreifache Volum absoluten Alkohols zu. Das so ausgeschiedene Salz bildet dann mikroskopisch kleine, farblose, zum Theil wohlausgebildete Krystalle *).

In Wasser löst sich das Lupinidinsulfat sehr leicht, in absolutem Alkohol dagegen sehr schwer auf, es besitzt aber keine mittlere Löslichkeit in wasserhaltigem Alkohol, sondern scheidet sich aus diesem als Syrup aus. Die Lösungen dieses Salzes zeigen eine stark saure Reaction; damit in Uebereinstimmung steht das Ergebnifs der Analyse, welche zur Formel $C_8H_{15}N \cdot H_2SO_4$ führte.

	Berechnet	Gefunden **)
C	43,05	42,86
H	7,62	7,72
N	6,28	6,54 (nach Dumas)
SO	43,05	43,24.

Der Analyse des Platinsalzes entsprechend hätte sich für das neutrale Sulfat die Formel $(C_8H_{15}N)_2H_2SO_4$ ergeben müssen.

Es wurde nun der Versuch gemacht, durch Neutralisiren der wässerigen Lösung dieses Salzes mittelst Ammoniak ein Doppelsalz zu erhalten. Eine Krystallausscheidung fand indessen nicht statt, und als der nach wochenlanger Aufbewahrung im Vacuum restirende Syrup mit Alkohol vermischt wurde, fiel sofort schwefelsaures Ammoniak aus.

---

*) Herr Dr. O. Lüdecke wird über das Ergebnifs der krystallographischen Untersuchung dieses und der folgenden Präparate demnächst berichten.

) Im zweiten Theil meiner „Untersuchungen über den flüss. Theil der Alkaloïde von Lupinus luteus". Landwirth. Versuchs-Stationen Bd. **30 oder **31**.

Jodwasserstoffsaures Lupinidin. — Vermischt man eine concentrirte wässerige Lösung von salzsaurem Lupinidin mit einer kalt gesättigten Jodkaliumlösung, so entsteht ein amorpher, röthlich-weifser Niederschlag. Derselbe ist in heifsem Wasser reichlich löslich und scheidet sich daraus beim schnellen Erkalten in feinen, glänzenden Blättchen sofort wieder ab. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in vacuo bildet das Salz Krystalle von alaunartigem Habitus und ziemlicher Gröfse. Anfangs waren sie farblos durchsichtig, bald aber trübten sie sich und schliefslich wurden sie ganz undurchsichtig. In diesem Zustand der anscheinenden Verwitterung enthielt das Salz 3,12 pC. Krystallwasser. Nach dem Umkrystallisiren blieben die Krystalle glashell und zeigten denselben Wassergehalt (3,16 pC.). Das Undurchsichtigwerden kann also in diesem Fall nicht auf einen freiwilligen Verlust von Krystallwasser zurückgeführt werden.

Die Analyse dieses Salzes führte zur Formel $C_8H_{15}N . HJ + {}^1/_2 H_2O$.

	Berechnet	Gefunden *)	
C	37,94	38,10	
H	6,32	6,37	
N	5,53	6,03 (nach Dumas)	
J	50,19	50,36	
$^1/_2 H_2O$	3,43	3,16	3,12.

Das jodwasserstoffsaure Lupinidin löst sich auch in absolutem Alkohol, wenn auch nicht sehr leicht, auf. Die Lösungen, sowie die mit Wasser benetzten Krystalle, röthen blaues Lackmuspapier stark.

Die freie Basis, welche früher als flüssiges Alkaloïdgemisch bezeichnet wurde, ist ein gelbliches dickflüssiges, in Wasser untersinkendes Oel von intensiv bitterem Geschmack und unangenehmem, Schierling ähnlichen Geruch. Diese Wahr-

*) Landwirth. Versuchs-Stationen Bd. 30 oder 31.

nehmung, verbunden mit der Beobachtung, dafs dieses Oel in heifsem Wasser weniger löslich ist als in kaltem, gab seiner Zeit vorwiegend dazu Anlafs, die Lupinenalkaloïde mit den Coniumbasen in Beziehung zu bringen; ein Punkt, auf den ich weiter unten noch zu sprechen komme. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dafs der erwähnte unangenehme Geruch der Base selbst nicht eigen ist, sondern von Zersetzungsproducten herrührt. Das Lupinidin ist nämlich sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft und zwar scheint es durch Berührung mit Säuren, Kali- oder Natronlauge zur Oxydation an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur ganz besonders disponirt zu werden. Ammoniak dagegen übt scheinbar diesen ungünstigen Einflufs auf die freie Base nicht aus. Ich habe nämlich mehrfach beobachtet, dafs die aus ihren Salzen durch Ammoniak abgeschiedene Base sich einige Tage an der Luft ohne Veränderung erhält und den unangenehmen Coniingeruch erst nach einiger Zeit annimmt. War dagegen die Abscheidung des Lupinidins aus den Salzen durch Kali- oder Natronlauge bewirkt worden, so färbte sich die Base schnell dunkel bis schwarzroth und der erwähnte Geruch war sofort bemerkbar.

Es wird sich also empfehlen, bei Zerlegung der Lupinidinsalze behufs Isolirung der freien Base Kali- und Natronlauge thunlichst zu vermeiden.

Ammoniak ist zu diesem Zweck deshalb wenig geeignet, weil der Ueberschufs desselben zugleich mit dem Lupinidin in den zur Auflösung desselben dienenden Aether übergeht und daraus wieder entfernt werden mufs. Andere Fällungsmittel, wie z. B. Soda, Natriumdicarbonat, Kalk- oder Magnesiamilch, deren man sich in solchen Fällen zu bedienen pflegt, erwiesen sich, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, zur Abscheidung des Lupinidins aus einigen seiner Salzen zu

schwach basisch; es ist also eine sehr starke Basis. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Dargestellt wird dieses Alkaloïd am besten durch Zersetzung des sauren Sulfats (s. oben) mittelst einer stärkeren Base, Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren desselben im Wasserstoffstrom. Weit weniger vortheilhaft ist die Abscheidung des Lupinidins aus dem fast unlöslichen Platindoppelsalz. Eine weitere Reinigung durch Destillation im Wasserstoffstrom erachte ich als überflüssig *), wenn das Lupinidin vom Lupinin nach meinem oben angegebenen Verfahren getrennt worden ist; denn die von Siewert vermutheten niedriger siedenden Derivate der Coniumalkaloïde kommen neben Lupinidin *nicht* vor.

Auf das ganz abnorme Verhalten dieses Alkaloïds bei der Destillation im Wasserstoffstrom habe ich bereits in meiner letzten Mittheilung an dieser Stelle aufmerksam gemacht. Es geht nämlich selbst bei wiederholter Destillation immer in weiten Temperaturgrenzen über (ca. 250 bis 320°), ohne, wie man dies von einer Substanz, welche durchgängig einheitliche Salze liefert, erwarten könnte, einen bestimmten Siedepunkt zu zeigen. Verständlich wird dieses Verhalten durch die Annahme, dafs das Lupinidin, wie man es aus dem Samen der gelben Lupine erhält, ein Gemisch ist von einem krystallisirbaren Hydrate (s. w. u.) mit einem flüssigen Anhydrid, von denen das erstere während der Destillation in fortschreitender Wasserabspaltung begriffen ist.

Was nun die *Zusammensetzung* des Lupinidins anlangt, so habe ich unter den obwaltenden Umständen auf die Analyse verzichtet, da ich nie sicher war, wirklich das reine, d. h.

---

*) Falls sich die Base nicht freiwillig oxydirt hat; von den Oxydationsproducten kann sie nur durch Destillation im Wasserstoffstrom befreit werden.

von Hydrat vollständig freie Anhydrid in der Hand zu haben. Aus den Analysen der oben beschriebenen Salze aber ergiebt sich für die freie Base die Formel $C_8H_{15}N$. Die von Siewert und später von H. C. E. Schulz publicirten Zahlen kommen hier nicht in Betracht, weil sie auf ein sauerstoffhaltiges Alkaloïd führen; ich werde von denselben bei dem *Lupinidinhydrat* kurze Notiz nehmen.

Lupinidinhydrat. — Wie oben bereits bemerkt, verhält sich das Lupinidin bei der Destillation im Wasserstoffstrom nicht wie eine einheitliche Substanz, die es doch seiner Salzbildung nach zweifellos ist. Während der bei 306 bis 310° in Gestalt eines röthlich gelben Oeles übergehende Theil des Alkaloïdes nach Siewert bei — 12° noch nicht erstarrt, erhielt G. Liebscher*) aus einer Fraction vom Siedepunkt 311 bis 314° „nadelförmige, farblose, kleine Krystalle“, er schlofs daraus, „dafs die Flüssigkeit immer noch ein Gemisch verschiedener Alkaloïde sei, deren Siedepunkte nur wenig auseinander liegen können.“

Diese Krystalle bedeckten als dicht nebeneinander stehende Spitzen und Zacken den ganzen Boden des Gefäfses. Ein Wachsen derselben war im Laufe eines Jahres nicht bemerkbar gewesen, selbst nicht in den kalten Januartagen 1881, während welcher die Substanz im Freien gestanden hatte. Wie in der äufseren Form, so wichen auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen die hier in Rede stehenden Krystalle von denen des Lupinins, des längst bekannten krystallisirbaren Lupinenalkaloïds ab; denn während letzteres in kaltem Wasser ziemlich leicht, in absolutem Aether sogar sehr leicht löslich ist, erwiesen sich die neuen Krystalle in Aether schwerer, in

---

*) J. Kühn's Berichte des landwirth. Institutes der Universität Halle, Heft 2, 70.

Wasser nahezu ganz unlöslich. Kurz es herrscht kein Zweifel darüber, dafs ein bisher unbekanntes krystallisirbares Lupinen-alkaloïd vorliegt.

Alle Versuche, aus dem über den Krystallen stehenden Oele noch mehr festes Alkaloïd zu erhalten, waren resultatlos. Obwohl diese Flüssigkeit gewissermafsen eine gesättigte Mutterlauge der ausgeschiedenen Krystalle darstellte, ergab sie doch bei der partiellen Platinfällung nur Lupinidinplatinchlorid *).

Die Menge der aus der öligen Base isolirten Krystalle war leider so gering, dafs ich mich darauf beschränken mufste, das Platinsalz darzustellen und mit dem Lupinidindoppelsalz zu vergleichen. Dabei stellte sich eine vollkommene *Identität* heraus, sowohl im äufseren Habitus als auch bezüglich des Wasser- (5,59 pC.) und Platingehaltes (29,98 pC.) **). Mithin sind der krystallisirte und der flüssige Theil des Lupinidins verschiedene Modificationen einer und derselben Base und stehen zu einander, dies scheint mir die einfachste Deutung, in dem Verhältnifs eines krystallisirten Hydrates $C_8H_{15}N + H_2O$ zu einem flüssigen Anhydrid $C_8H_{15}N$.

Diese Annahme stützt sich vorläufig nur auf die Thatsache, dafs der flüssige und krystallisirte Theil des Lupinidins identische Doppelsalze liefern. Endgültig wird diese Frage freilich erst dadurch entschieden werden, dafs es gelingt greifbare Mengen von dem vermutheten Lupinidinhydrat zu erhalten und zur Analyse zu bringen.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dafs die von mir im vorliegenden Fall gemachte Annahme, ein flüssiges *sauerstofffreies* Alkaloïd verbinde sich mit Wasser zu einem krystallisirbaren

*) Landwirth. Versuchs-Stationen **30**, 311.

) Daselbst **30, 321.

Hydrat, meines Wissens nach noch durch keine bekannte Thatsache gestützt wird. Ein Beispiel dieser Art würde ein krystallisirbares Coniinhydrat von der Zusammensetzung $C_8H_{17}N + H_2O$ sein.

Man könnte daran denken den krystallisirten und den flüssigen Theil des Lupinidins in die gleichen Beziehungen zu einander zu setzen, die zwischen dem krystallisirten Tropin $C_8H_{15}NO$ und dem flüssigen Tropidin $C_8H_{13}N$ bestehen; um so mehr als Siewert und Schulz der betreffenden Lupinenbase die Formel $C_8H_{17}NO$ gaben. Mag auch manches für diese Auffassung sprechen *), so halte ich sie doch nicht für richtig; denn Tropin und Tropidin sind, obwohl durch Wasserabspaltung in einander überführbar, im Grunde doch ganz *verschiedene* Basen, die ihre Verschiedenheit unter anderen auch dadurch documentiren, dafs sie *verschiedene Salze* bilden; dies ist aber, wie wir oben sahen, bei dem krystallisirten und dem flüssigen Theile des Lupinenalkaloïds nicht der Fall: *beide* liefern *ein und dasselbe* Platinsalz und darum ist es mir wahrscheinlich, dafs sie im Verhältnifs von $C_8H_{15}N + H_2O$ zu $C_8H_{15}N$ unter einander stehen, also verschiedene Modificationen eines und desselben Alkaloïds sind. Ich komme auf diesen Punkt weiter unten, wo ich das Verhalten des Lupinidins zu wasserentziehenden Agentien beschreibe, noch einmal kurz zurück und bemerke hier nur noch, dafs man sich von dem Vorhandensein einer festen Substanz neben einer flüssigen jeden Augenblick leicht überzeugen kann; man braucht nämlich nur die wässerige Lösung eines der oben beschriebenen Lupinidinsalze mit Natronlauge zu fällen. Die sich ausschei-

---

*) Vgl. meine „Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloïde von Lupinus luteus" in Nobbe's landwirthschaftl. Versuchs-Stationen.

dende Base ist dann schon mit blofsem Auge leicht als ein Gemisch eines gelblichen Oeles mit einem fein vertheilten, weifsen, festen Körper zu erkennen. Leider blieben alle Trennungsversuche resultatlos.

Vielleicht ist auch die Eigenschaft des Lupinidins, Lupinins und Coniins, sich in kaltem Wasser zu lösen, durch Erhitzen abgeschieden und durch Abkühlung wieder gelöst zu werden, auf die Bildung eines nur in der Kälte beständigen Hydrats zurückzuführen.

Es erübrigt nun noch einen Blick zu werfen auf die in der Arbeit von Schulz *) befindlichen *Analysen* des freien Lupinidins, auf welche man bei der Lage der Dinge von vornherein keinen allzugrofsen Werth wird legen dürfen. Ich habe deshalb von der Analyse der freien Base, die nach dem Gesagten ein Gemenge des krystallisirbaren Lupinidinhydrats mit dem flüssigen Anhydrid ist, überhaupt Abstand genommen und mich begnügt, die empirische Formel dieses Alkaloïds aus den Analysen seiner Salze abzuleiten. Dieselbe lautet $C_8H_{15}N$ und verlangt :

C	76,8
H	12,0
N	11,2.

Obwohl Schulz die Base in flüssiger Form analysirte, erreichte er doch diese Zahlen bei weitem nicht, weil er eben kein reines Anhydrid $C_8H_{15}N$, sondern dieses gemischt mit dem Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O$ unter den Händen hatte. Seine analytischen Resultate sind folgende :

---

*) Landwirthschaftl. Jahrbücher 1879, S. 37 u. ff. Siewert hat nur Platinsalze analysirt.

		Aus dem Platinsalz regenerirt	Berechnet für $C_8H_{17}NO$
C	67,01	67,00	67,13
H	11,99	11,87	11,88
N	9,67	9,58	9,79
O	11,33	11,55	11,19.

Die von Schulz gefundenen Zahlen stimmen also in überraschender Weise mit den für $C_8H_{17}NO$, also auch mit den für das muthmafsliche krystallisirte Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O$ theoretisch erforderlichen überein.

Dieses ist der durch Ammoniak aus dem salzsauren Basengemisch ausgeschiedene „Bitterstoff I". Nach der von Schulz ausgeführten Analyse des Platinsalzes ist dieses Präparat nichts anderes als eben Lupinidin.

Dafs der von Schulz angenommene, durch Ammoniak aus dem salzsauren Salz *nicht* abscheidbare „Bitterstoff II" $C_7H_{15}NO$ trotz der Analyse dieses Chemikers *nicht* existirt, habe ich an anderer Stelle *) ausführlich dargethan.

Aus dem Gesagten geht hervor, dafs die Existenz des Lupinidinhydrats $C_8H_{15}N + H_2O$, resp. seine Identität mit den von Liebscher einmal erhaltenen Krystallen zahlenmäfsig allerdings noch nicht erwiesen ist; wir bedürfen aber vorläufig dieser Annahme, um verständlich zu machen, dafs das flüssige Lupinenalkaloïd (Lupinidin) einheitliche Salze liefert und trotzdem bei der Destillation das Verhalten eines Basengemisches zeigt, welches einen krystallisirbaren und einen flüssigen Bestandtheil mit *identischen* Platinsalzen enthält.

Um noch einen Beweis herbeizuschaffen, dafs die von mir angenommene Formel $C_8H_{15}N + H_2O$ vor der von

---

*) „Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloïde aus Lupinus luteus". Landwirthsch. Versuchs-Stationen **30**, 317.

Siewert und Schulz aufgestellten $C_8H_{17}NO$ den Vorzug verdient, habe ich das Lupinidin, d. h. also das Gemisch des Hydrats und des Anhydrids auf sein

Verhalten gegen wasserentziehende Agentien

geprüft.

Ich habe bereits früher *) angedeutet, dafs Siewert aus der mit Phosphorsäureanhydrid behandelten freien Lupinenbase ein Platindoppelsalz von genau derselben Zusammensetzung erhielt, wie ich, wenn ich das zur Analyse bestimmte Präparat behufs exacter Ermittlung des Krystallwassergehalts **) bei 135° getrocknet hatte. Demnach schien es, als ob die bei dieser Temperatur austretenden 2 Mol. H_2O (= 5,32 pC.) nicht Krystallwasser des Salzes seien, sondern zur Base selbst in einer näheren Beziehung ständen. Diese Vermuthung hat sich indessen nicht bestätigt, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Aus einem Theil des sauren Lupinidinsulfats wurde das Lupinidin in der gewöhnlichen Weise durch Natronlauge ausgeschieden, durch Chlorcalcium möglichst entwässert und mit Phosphorsäureanhydrid in einer Lintner'schen Druckflasche bei 100° eine Stunde in Berührung gelassen. Eine Reaction war zweifellos zu beobachten. Das Einwirkungsproduct stellte eine glasige, weifse in Wasser lösliche Masse dar. Natronlauge schied daraus die Base nicht in Gestalt der oben erwähnten Emulsion, sondern als klares gelbes Oel aus, welches wohl das reine Anhydrid $C_8H_{15}N$ gewesen sein dürfte. Das-

*) a. a. O. S. 328. Vgl. meine letzte Mittheilung in diesen Annalen.

) Diese Annalen **224, 325. Siewert waren diese Verhältnisse noch nicht bekannt.

selbe lieferte aber ein Platinsalz, welches im Wasser- und und Platingehalt, sowie in jeder anderen Hinsicht mit Lupinidinplatinchlorid identisch war.

0,3665 g verloren bei 135° 0,0200 H_2O; 0,1800 g des trockenen Salzes hinterließen beim Glühen 0,0538 Pt.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5,15	5,45
Pt	29,88	29,94.

Der zur Platinbestimmung nicht verwendete Theil des trockenen Salzes wurde mit einigen Tropfen Wasser durchfeuchtet zwei Tage über Schwefelsäure stehen gelassen; als das Gewicht constant geworden war, ergab sich eine Zunahme von 0,1665 g auf 0,1757 g. Diese 0,1757 g verloren bei 100° nur 2 mg an Gewicht während zwei Stunden; bei 135° dagegen erfolgte eine rapide Gewichtsabnahme auf 0,1664 g, entsprechend 5,29 pC. H_2O.

Daraus geht hervor, daſs das bei 135° getrocknete Salz in Berührung mit Wasser von demselben wieder soviel und in derselben Weise bindet, wie es bei dem ursprünglichen, d. h. nicht getrockneten Salz der Fall ist. Wir haben es demnach hier mit Krystallwasser zu thun, zu dessen Austreibung eine etwas ungewöhnlich hohe Temperatur nöthig ist.

Von Liebscher herrührend befand sich in meinem Besitz noch ein Präparat mit der Bezeichnung „Platinsalz des mit rauchender Salzsäure auf 100° erhitzten flüssigen Alkaloïds". Dasselbe stellte ein orangefarbenes amorphes Pulver dar, welches in seinen Löslichkeitsverhältnissen mit Lupinidinplatinchlorid übereinstimmte. Daſs es wirklich nichts anderes war, das Lupinidin somit auch beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure keine Veränderung erlitten hatte, zeigen folgende Daten:

0,2990 g verloren bei 135° 0,0160 H_2O und hinterließen beim Glühen 0,0840 Pt.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5,15	5,35
Pt	29,88	29,68.

Diese Versuche lehren, dafs das Lupinidin, worunter wir wieder jenes Gemisch von krystallisirbarem und flüssigem Alkaloïd verstehen, stets dasselbe Platinsalz bildet, gleichgültig ob die Base mit wasserentziehenden Agentien behandelt wurde oder nicht. Der krystallisirte Theil kann deshalb wohl kaum die Zusammensetzung $C_8H_{17}NO$ haben. Viel wahrscheinlicher ist es, wie wir oben schon angenommen haben, dafs diese letztgenannte Siewert-Schulz'sche Formel in $C_8H_{15}N + H_2O$ umzuwandeln ist. Diese macht es ohne weiteres verständlich, dafs alle seither untersuchten Lupinidinsalze auf die Base $C_8H_{15}N$ führen und dafs auch der krystallisirte Theil des flüssigen Lupinenalkaloïds dasselbe Platinsalz liefert. Zwei Basen von der Zusammensetzung $C_8H_{17}NO$ und $C_8H_{15}N$ würden wie Tropin $C_8H_{15}NO$ und Tropidin $C_8H_{13}N$ verschiedene Salze *) geben; von einer Base $C_8H_{15}N$ und ihrem krystallisirten Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O$ wird dies dagegen Niemand erwarten.

Die oben angedeutete Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf das Lupinin kann demnach nur darin bestehen, dafs dem Hydrat das Krystallwasser entzogen wird.

Lupinidin und Acetylchlorid. — Tropft man frisch destillirtes, also absolut wasserfreies Lupinidin in Acetylchlorid ein, so erwärmt sich das Gemisch und es entweicht Salzsäuregas. Ein Acetylderivat liefs sich aber auf keine Weise isoliren. Wahrscheinlich entsteht ein solches überhaupt nicht, sondern es reagirt wieder nur das Krystallwasser des Lupinidinhydrats auf das Chloracetyl :

$$(C_8H_{15}N + H_2O) + C_2H_3OCl = C_8H_{15}N.HCl + C_2H_4O_2.$$

*) F. Beilstein, Handbuch der org. Chemie 2, 1898 und 1899.

Es würde nunmehr die Frage zu beantworten sein, ob das Lupinidin eine Amid-, Imid- oder Nitrilbase ist.

Hierüber liegt bereits eine Mittheilung von Siewert vor, in welcher das Verhalten des „flüssigen Basengemisches", d. h. also des Lupinidins gegen Alkyljodid als „höchst auffallend" bezeichnet wird. Da die Klarstellung dieser Siewert'schen Versuche in etwas ausführlicherer Weise geschehen mufs, will ich die Einwirkung von Alkyljodid auf Lupinidin demnächst zum Gegenstand einer besonderen Mittheilung machen.

---

v-s-Dinitrotoluol;

von *W. Staedel.*

(Eingelaufen den 22. Juli 1884.)

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

Aus Tiemann's Dinitrotoluidin (Schmp. 168°) habe ich vor einiger Zeit durch Elimination von NH_2 und Ersatz desselben durch H ein bei 60 bis 61° schmelzendes Dinitrotoluol dargestellt. In meiner ersten Mittheilung hierüber *) habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dafs dieses Dinitrotoluol nach der Formel $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{2}{NO_2}\overset{6}{NO_2}$ constituirt sei. Der Beweis, dafs diese Vermuthung richtig war, ist nunmehr erbracht. Im Folgenden berichte ich kurz über die einschlägigen Versuche.

1) *Dinitrotoluol,* Schmp. 60 bis 61°, lieferte bei Reduction mit Schwefelammonium ein in gelben Nadeln oder Blätt-

---

*) Diese Annalen **217**, 205.

chen krystallisirendes *Nitrotoluidin,* das bei 90 bis 91° schmolz und dessen Benzoylverbindung schöne prismatische Krystalle vom Schmp. 167 bis 168° bildete.

2) Beim Erwärmen von o-Toluidin mit Phtalsäureanhydrid entstand leicht das aus Alkohol schön krystallisirende und bei 180° schmelzende *Phtalyl-o-toluid.* Dieses gab beim Nitriren zwei isomere Mononitroproducte. Das schwerer lösliche von beiden bildete schöne Nadeln vom Schmp. 232°. Erhitzte man die Mischung beider Mononitroproducte im Autoclaven mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, so entstanden neben phtalsaurem Ammoniak *zwei Nitrotoluidine*, welche sich durch ihre Löslichkeit in Chloroform, sowie diejenige ihrer salzsauren Salze in Wasser von einander unterschieden. Das in Wasser schwerer lösliche Salz, welches nur in verhältnifsmäfsig geringer Menge erhalten wurde, gab beim Zersetzen mit Ammoniak eine mit dem oben erwähnten Nitrotoluidin, Schmp. 90 bis 91°, vollkommen identische Verbindung, was durch Vergleichung der freien Basen, sowie ihrer salzsauren Salze und ihrer Benzoylverbindungen constatirt wurde. Aus dem leichter löslichen salzsauren Salz wurde durch Ammoniak ein bei *109° schmelzendes Nitrotoluidin* abgeschieden.

3) *Nitrotoluidin*, Schmp. 90 bis 91°, aus Dinitrotoluol, Schmp. 60 bis 61°, wurde durch salpetrige Saure und Alkohol in o-Nitrotoluol verwandelt, welches durch seine Ueberführbarkeit in o-Toluidin, o-Kresol und Salicylsäure identificirt werden konnte.

4) *Nitrotoluidin,* Schmp. 90 bis 91°, aus Phtalyl-o-toluid, wurde gleichfalls in o-Nitrotoluol überführt und dieses als solches ebenso erkannt, wie beim vorher beschriebenen Versuch.

5) *Nitrotoluidin,* Schmp. 109°, aus Phtalyl-o-toluid, wurde in p-Nitrotoluol verwandelt und dieses durch seinen

Schmelzpunkt sowie durch Ueberführung in p-Toluidin, p-Kresol und p-Oxybenzoësäure identificirt.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dafs sich aus o-Toluidin mit Hülfe der Phtalylverbindung zwei Nitrotoluidine darstellen lassen und zwar :

$$C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{2}{NH_2}\overset{6}{NO_2}, \text{ Schmp. 90 bis 91}^{\circ}$$

$$\text{und } C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{2}{NH_2}\overset{4}{NO_2}, \text{ Schmp. 109}^{\circ}.$$

Ferner geht daraus hervor, dafs das aus Dinitrotoluol vom Schmp. 60 bis 61° entstehende, bei 90 bis 91° schmelzende Nitrotoluidin die Formel $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{2}{NH_2}\overset{6}{NO_2}$ besitzt, und dafs sonach dem aus Tiemann's Dinitrotoluidin, Schmp. 168°, entstehenden Dinitrotoluol die Formel $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{2}{NO_2}\overset{6}{NO_2}$ zukommt, dafs es also als s-v-Dinitrotoluol im Sinn der von Beilstein vorgeschlagenen Bezeichnung angesprochen werden mufs. Weiter wird aber durch die oben beschriebenen Versuche die Beilstein'sche Formel für das Tiemann'sche Dinitrotoluidin und ferner die Formel des bei 81 bis 82° schmelzenden Trinitrotoluols vollkommen festgestellt. Dafs hierzu die Versuche von A. Claus und H. Becker *), welche Trinitrotoluol durch Erhitzen mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure auf 180° in sogenanntes s-Trinitrobenzol verwandelten, ausreichend wären, möchte ich nicht unbedingt anerkennen.

Nach dem Mitgetheilten können die folgenden Formeln nunmehr als sicher festgestellt betrachtet werden :

Trinitrotoluol,	Schmp.	81 bis 82°,	$C_6H_2\overset{1}{CH_3}\overset{2}{NO_2}\overset{4}{NO_2}\overset{6}{NO_2}$;
Dinitrotoluidin,	„	168°,	$C_6H_2CH_3NO_2NH_2NO_2$;
Dinitrotoluol,	„	60 bis 61°,	$C_6H_2CH_3NO_2\ H\ NO_2$;
Nitrotoluidin,	„	90 bis 91°,	$C_6H_2CH_3NH_2\ H\ NO_2$;
„	„	109°,	$C_6H_2CH_3NH_2NO_2\ H$.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1596.

Da alle diese Versuche nur zu dem Zweck unternommen worden waren, die Constitution des bei 60 bis 61° schmelzenden, von mir zuerst dargestellten Dinitrotoluols zu ermitteln, ist vorläufig eine eingehende Untersuchung der Phtalylverbindungen, sowie der beiden Nitrotoluidine nicht vorgenommen worden. Meine Vermuthung, dafs das neue Dinitrotoluol in dem von Rosenstiehl angeführten, von Cunerth und später von Bernthsen genauer untersuchten sogenannten „flüssigen Dinitrotoluol" enthalten sei *), ist inzwischen durch Untersuchungen von H. Becker **), welche auf meine Veranlassung vor längerer Zeit begannen, im Freiburger Universitätslaboratorium zum Abschlufs gebracht wurden, bestätigt worden. Durch diese Untersuchung von H. Becker, in Verbindung mit dem oben beschriebenen, ist die Natur des sog. *„flüssigen Dinitrotoluols"* vollkommen aufgeklärt. Es scheint daraus auch wohl mit Sicherheit hervorzugehen, dafs das aus dem neuen Dinitrotoluol, Schmp. 60 bis 61°, entstehende Nitrotoluidin, Schmp. 90 bis 91°, identisch ist mit dem von Bernthsen ***) genau untersuchten, aus flüssigem Dinitrotoluol erhaltenen Nitrotoluidin. Da sich Bernthsen die Untersuchung dieses Nitrotoluidins vorbehalten hat, so werde ich mich mit diesem Körper nicht weiter beschäftigen, möchte mir jedoch noch die eingehendere Untersuchung des bei 60 bis 61° schmelzenden Dinitrotoluols reserviren.

Schliefslich mag noch darauf hingewiesen werden, dafs das oben beschriebene, bei 109° schmelzende Nitrotoluidin ohne Zweifel identisch ist mit dem von Nölting und Collin †) aus Acet-o-toluid erhaltenen Körper, wenn auch dort der Schmelz-

---

*) Diese Annalen **217**, 207.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 1596.

***) Daselbst **15**, 3016.

†) Daselbst **17**, 265, 268.

punkt zu 107⁰ angegeben wird. Mit Rücksicht darauf, dafs diese Chemiker bereits die Untersuchung dieses Nitrotoluidins in Angriff genommen und gefördert haben, habe ich die weitere Bearbeitung desselben aufgegeben.

Geschlossen am 15. September 1884.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.



JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

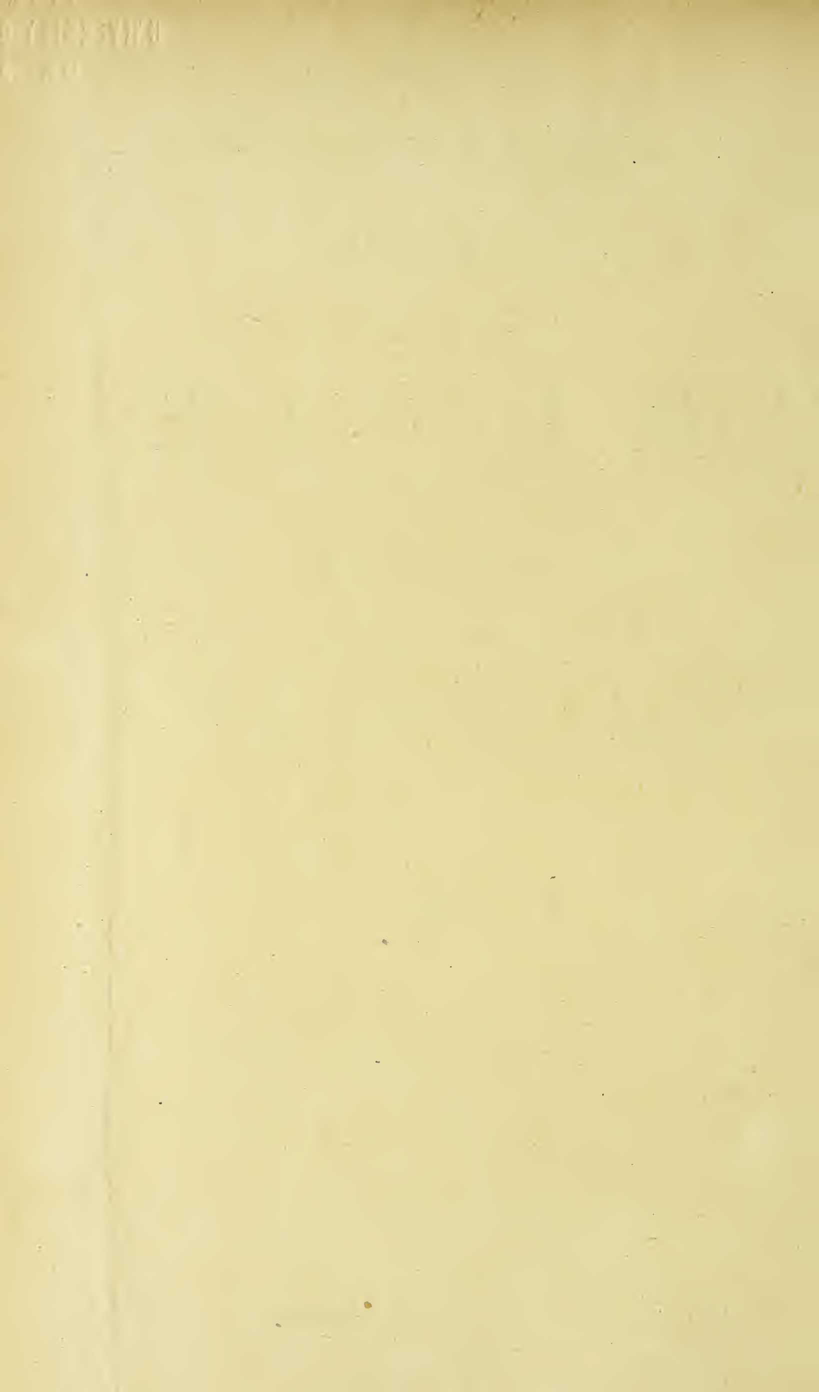
VON

H. KOPP, A. W. HOFMANN, A. KEKULÉ,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND 226.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1884.



Inhaltsanzeige des 226. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Seite

Drittes Heft.

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN DER CHEMIE.

226 Band.

Ueber die Anhydridbildung bei einbasischen und bei zweibasischen Säuren;

von *Richard Anschütz*.

(Eingelaufen den 18. April 1884.)

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Viele zweibasische Säuren spalten bekanntlich beim Erhitzen Wasser ab und gehen in Anhydride über, während die meisten einbasischen Carbonsäuren sich unzersetzt destilliren lassen. Der erste, der sich mit der Anhydridbildung einbasischer Säuren beschäftigte und diese Körperklasse entdeckte, war Gerhardt*). Die von Gerhardt aufgefundene Methode bestand darin, dafs er das Chlorid der Säure auf das Alkalisalz der Säure einwirken liefs. Statt das Chlorid der Säure in einer besonderen Operation darzustellen, brachte Gerhardt häufig Phosphoroxychlorid in solchem Mengenverhältnifs mit dem Alkalisalz der Säure in Reaction, dafs das zunächst entstandene Säurechlorid noch die äquivalente Menge Alkalisalz vorfand, um sich damit in Chlormetall und Anhydrid umsetzen zu können. Lassen wir also das Phosphoroxychlorid in der Betrachtung bei Seite und denken wir uns die Reaction

*) Ann. chim. phys. (1853) [3] 37, 285.

auf zweibasische Säuren ausgedehnt, so haben wir folgende Reactionsmöglichkeiten zu unterscheiden :

I. Säurechlorid und Alkalisalz enthalten das gleiche Radical.

a) Säurechlorid einer einbasischen Säure und Alkalisalz derselben einbasischen Säure.

b) Säurechlorid einer zweibasischen Säure und Alkalisalz derselben zweibasischen Säure.

II. Säurechlorid und Alkalisalz enthalten verschiedene Radicale.

a) Säurechlorid einer einbasischen Säure und Salz einer anderen einbasischen Säure.

b) Säurechlorid einer einbasischen Säure und Salz einer zweibasischen Säure.

c) Säurechlorid einer zweibasischen Säure und Salz einer einbasischen Säure.

d) Säurechlorid einer zweibasischen Säure und Salz einer anderen zweibasischen Säure.

Da Gerhardt auf die Darstellung der Anhydride zweibasischer Säuren keinen Werth legte, so hatten für ihn die Reactionen I_2, II_3 und II_4 kein besonderes Interesse, dagegen gewann er nach der Reaction I_1 die Anhydride der einbasischen Säuren und nach der Reaction II_1 die gemischten Säureanhydride. Einen sehr interessanten Versuch, der in die Kategorie II_2 fällt, führte Gerhardt mit dem Kaliumoxalat aus, worauf er die Chloride einer Reihe einbasischer Säuren einwirken liefs, was ihn zu den Anhydriden dieser Säuren führte, da das Anhydrid der Oxalsäure, welches als Nebenproduct hätte entstehen sollen, glattauf in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Für das Experiment haben diese Reactionen einige Unbequemlichkeit. Arbeitet man mit Phosphoroxychlorid, so mufs man das Anhydrid von den Phosphaten und von dem Metallchlorid trennen. Geht man von den fertigen Säurechloriden aus, so bleibt immer noch die Trennung

von den entstandenen Alkalichloriden. Viele Anhydride vertragen keine Behandlung mit Wasser, andere lassen sich nur unter partieller Zersetzung von dem gleichzeitig entstandenen Salz abdestilliren; abgesehen davon ist die Destillation einer Flüssigkeit, in der sich ein ungelöster Bodensatz befindet, des Stofsens halber häufig sehr unbequem auszuführen und ein vorheriges Trennen des flüssigen Anhydrids von dem vorhandenen Salz erweist sich als verlustreich. Die Darstellungsmethode der Anhydride zweibasischer Säuren, Erhitzen der Säurehydrate für sich, läfst gleichfalls manches zu wünschen übrig. Einmal giebt die kaum vermeidbare Ueberschreitung der Bildungstemperatur sehr häufig zu einer beträchtlichen Zersetzung der angewandten Substanz Veranlassung, dann erhält man bei leicht Wasser anziehenden Anhydriden als Destillationsproduct ein Gemenge von Säureanhydrid und Säurehydrat, aus dem das Anhydrid durch eine neue Operation herausgearbeitet werden mufs. Auch die Anwendung von Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentachlorid als wasserentziehende Mittel giebt nur bei wenigen zweibasischen Säuren eine befriedigende Ausbeute an Anhydrid.

Nun erfolgt bekanntlich die Bildung der Säureanhydride auch bei der directen Einwirkung der Säurechloride auf die Säurehydrate, ohne dafs es nothwendig ist die Säure erst in ein Salz überzuführen. Demnach stellen sich den oben zusammengestellten Reactionen folgende gegenüber

I. Säurechlorid und entsprechende Säure.

a) Säurechlorid einer einbasischen Säure und entsprechende einbasische Säure.

b) Säurechlorid einer zweibasischen Säure und entsprechende zweibasische Säure.

II. Säurechlorid einer Säure und Hydrat einer anderen Säure.

a) Säurechlorid einer einbasischen Säure und Hydrat einer anderen einbasischen Säure.
b) Säurechlorid einer einbasischen Säure und Hydrat einer zweibasischen Säure.
c) Säurechlorid einer zweibasischen Säure und Hydrat einer einbasischen Säure.
d) Säurechlorid einer zweibasischen Säure und Hydrat einer anderen zweibasischen Säure.

Vor mehreren Jahren habe ich in Kürze die Resultate einer Untersuchung der Einwirkung von Acetylchlorid auf die Hydrate einiger zweibasischen Säuren veröffentlicht. Ich habe seit jener ersten Abhandlung *) die Anhydridbildung nicht mehr aus dem Auge verloren, wie verschiedene meiner theilweise in Gemeinschaft mit Fachgenossen ausgeführte Arbeiten **) bezeugen. Es hat sich gezeigt, dafs die genannte Reaction die Darstellung seither nicht bekannter Anhydride zweibasischer Säuren mit gröfster Leichtigkeit ermöglicht. Im Nachfolgenden sollen die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen über Anhydridbildung durch Einwirkung von Säurechloriden auf Säurehydrate zu einem Gesammtbilde vereinigt werden. Diese Studien über Anhydridbildung stehen in mehrfacher Hinsicht in engem Zusammenhang mit den theils von mir unternommenen, theils angeregten Versuchen über Fumarsäure und Maleïnsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Itaconsäure, die substituirten Bernsteinsäuren, die Oxybernsteinsäuren und die Citronensäure; Arbeiten, die gleichfalls im vergangenen Jahr einen gewissen Abschlufs erreicht haben. Um nun Wiederholungen thunlichst zu vermeiden, werde ich die Beschreibung der neu dargestellten Substanzen, insoweit dieselben von den oben

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 325.

) Daselbst **10, 1882; **12**, 2281; **13**, 1178, 1539; **14**, 1636, 2786, 2791; **15**, 640.

genannten Substanzen ausgehend gewonnen wurden, einer späteren Abhandlung vorbehalten.

Ia. *Säurechlorid einer einbasischen Säure und entsprechende einbasische Säure.*

Nach dieser Reaction erhält man bei Anwendung äquivalenter Mengen Säurechlorid und Säure unter Entwicklung von Salzsäure die Anhydride der einbasischen Säuren. So ist Essigsäureanhydrid, Trichloressigsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid dargestellt worden.

Acetylchlorid und Eisessig liefern nach Kanonnikoff und Saytzeff *) bei längerem Kochen unter Rückflufskühlung bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung und Rectification mit Dephlegmator bis 50 pC. der theoretischen Menge chemisch reines Essigsäureanhydrid; eine Angabe, die ich bestätigen konnte.

Erhitzt man Trichloracetylchlorid (Siedep. 114 bis 116°) und Trichloressigsäure in molekularen Mengen am Rückflufskühler unter sorgfältigem Ausschlufs von Feuchtigkeit, so entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff. Bei der Rectification des Reactionsproductes erhält man beträchtliche Mengen von Trichloressigsäureanhydrid (Siedep. 222 bis 224°).

Butyrylchlorid und Buttersäure setzen sich nach Linnemann **) bei neunstündigem Erhitzen im Oelbad nahezu vollständig um. Die Ausbeute an Buttersäureanhydrid betrug 86 bis 90 pC.

Aequivalente Mengen Benzoylchlorid und Benzoësäure im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 160 bis 200° erhitzt, ergaben bei der Rectification der Reactionsproducte 50 pC. der berechneten Menge Benzoësäureanhydrid (Siedep. 360°).

---

*) Diese Annalen **185**, 191.

) Daselbst **161, 179.

Aus den vorstehenden Versuchsresultaten ergiebt sich, dafs die Bildung der Anhydride einbasischer Säuren beim Erhitzen äquivalenter Mengen Säurechlorid und Säurehydrat lange Einwirkungszeit erfordert und auch dann nur unvollständig erfolgt.

Ib. *Säurechlorid einer zweibasischen Säure und entsprechende zweibasische Säure.*

Während bei der Einwirkung des Chlorids einer einbasischen Säure auf die entsprechende einbasische Säure die Umsetzung durchaus nicht immer quantitativ verläuft, scheint die analoge Reaction bei zweibasischen Säuren leichter zu erfolgen, wenigstens erzielte ich bei der Bernsteinsäure eine vollkommene Umsetzung. Man erhitzt Succinylchlorid und Bernsteinsäure im Verhältnifs gleicher Molecule in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden auf 110 bis 120°. Beim Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Salzsäure. Das Reactionsproduct zeigte den Schmelzpunkt 117°, war also fast reines Bernsteinsäureanhydrid, wie die Elementaranalyse zeigte :

0,2031 g Substanz lieferten nach Kopfer verbrannt 0,0733 H_2O und 0,3541 CO_2.

	Berechnet für $C_4H_4O_3$	Gefunden
C	48	47,55
H	4	4,01.

Neuerdings hat Möller*) gezeigt, dafs es unnöthig ist bei dieser Reaction unter Druck zu arbeiten. Er empfiehlt als Darstellungsmethode für Bernsteinsäureanhydrid, äquivalente Mengen Succinylchlorid und Bernsteinsäure zu erhitzen und dann zu destilliren.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] **22**, 194.

IIa. *Säurechlorid einer einbasischen Säure und Hydrat einer anderen einbasischen Säure.*

Nur eine der von mir durchgeführten Reactionen gehört hierher, nämlich die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzoesäure. Beide Substanzen wurden längere Zeit im geschlossenen Rohr erhitzt, wobei die Temperatur einmal bis auf 200° stieg. Als Reactionsproduct fand sich neben Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid auch Benzoylchlorid, welches sich sofort durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar machte. Es hatte folglich entweder theilweise ein directer Austausch von Chlor des Acetylchlorids gegen Hydroxyl der Benzoësäure stattgefunden, oder Chlorwasserstoff hatte intermediär gebildetes Benzoëessigsäureanhydrid in Essigsäure und Benzoylchlorid gespalten.

IIb. *Säurechlorid einer einbasischen Säure und Hydrat einer zweibasischen Säure.*

Von Chloriden einbasischer Säuren kamen nur Acetylchlorid und Benzoylchlorid zur Anwendung, und zahlreiche Versuche haben gezeigt, dafs dem Chemiker im Acetylchlorid ein Reagens zu Gebote steht, mit dessen Hülfe die überhaupt Anhydride bildenden zweibasischen Carbonsäuren mit der gröfsten Leichtigkeit in ihre Anhydride übergeführt werden können.

Diese einfache Reaction wurde, wie mir bei meinen ersten Veröffentlichungen über diesen Gegenstand entgangen war, aufgefunden, indem man Oxysäuren oder solche, die man dafür hielt, mit Säurechloriden behandelte, in der Absicht, an Stelle des Wasserstoffs im alkoholischen Hydroxylrest ein Säureradical zu bringen. So gewannen Pilz*), Ballik**)

---

*) Wiener Acad. Berichte **29**, 26.

) Daselbst **44, 47.

und Perkin*) bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Rechtsweinsäure statt der Diacetylrechtsweinsäure des Diacetylrechtsweinsäureanhydrid. Perkin**) erhielt aus Traubensäure und Acetylchlorid das Diacetyltraubensäureanhydrid. Wreden***) verwandelte die Camphersäure in Camphersäureanhydrid, als er dieselbe, um zu sehen ob in ihr ein Hydroxylrest vorhanden wäre, mit Benzoylchlorid behandelte.

Die einfachste zweibasische Carbonsäure ist die Oxalsäure. In welcher Art Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf diese Säure einwirken, werde ich in der folgenden Abhandlung im Zusammenhang mit dem Verhalten der entwässerten Oxalsäure gegen andere Chloride zu erörtern haben.

Auf Bernsteinsäure wirkt überschüssiges Acetylchlorid beim Erwärmen unter lebhafter Salzsäureentwicklung ein, es entsteht neben Essigsäureanhydrid glatt *Bernsteinsäureanhydrid*, welches beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit auskrystallisirt. Aus Chloroform umkrystallisirt ergab es bei der Elementaranalyse folgende Zahlen :

0,2015 g Substanz lieferten 0,0766 H_2O und 0,3545 CO_2.

	Berechnet für $C_4H_4O_3$	Gefunden
C	48	47,98
H	4	4,22.

In derselben Weise reagirt Acetylchlorid beim Kochen auf Itaconsäure, Camphersäure, o-Phtalsäure und Diphensäure; unter Entwicklung von Salzsäure entstehen neben Essigsäureanhydrid die Anhydride der genannten Säuren.

Die Temperatur, bei welcher Acetylchlorid den Hydraten zweibasischer Säuren die Elemente von einem Molecul Wasser entzieht, ist übrigens nicht gleich für alle zweibasischen, An-

---

*) Diese Annalen Suppl. 5, 287.

**) a. a. O.

***) Diese Annalen 163, 326.

hydride bildenden Carbonsäuren. Bei Maleïnsäure, Citraconsäure und Aepfelsäure vollzieht sich nach Uebergiefsen mit überschüssigem Acetylchlorid die Wasserabspaltung ohne Wärmezufuhr unter energischer Salzsäureentwicklung und merkbarer *Abkühlung*. Monochlorbernsteinsäure und Monobrombernsteinsäure gehen dagegen erst beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 100° im geschlossenen Rohr in ihre Anhydride über.

Die Besprechung der Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure und Mesaconsäure behalte ich einer späteren Abhandlung vor.

Es sind mittelst Acetylchlorid aus ihren Hydraten folgende Anhydride zweibasischer Carbonsäuren bis jetzt dargestellt worden :

1) *Bernsteinsäureanhydrid.*
2) *Monochlorbernsteinsäureanhydrid.*
3) *Monobrombernsteinsäureanhydrid.*
4) *Maleïnsäureanhydrid.*
5) *Acetyläpfelsäureanhydrid.*
6) *Diacetylrechtsweinsäureanhydrid.*
7) *Diacetyltraubensäureanhydrid.*
8) *Citraconsäureanhydrid.*
9) *Itaconsäureanhydrid.*
10) *Camphersäureanhydrid.*
11) *o-Phtalsäureanhydrid.*
12) *Diphensäureanhydrid.*

Die meisten der genannten Anhydride ziehen aufserordentlich begierig Wasser an und überziehen sich, wenn nicht für sorgfältigen Ausschlufs von Feuchtigkeit Sorge getragen wird, mit einer Schicht von Hydrat. Um ein mit Hydrat verunreinigtes Anhydrid einer zweibasischen Säure von beigemengtem Hydrat zu befreien, löst man das betreffende Anhydrid in trockenem Chloroform, in welchem alle genannten Anhydride,

manche freilich schwierig, löslich sind, während die Hydrate von Chloroform nicht aufgenommen werden. Nach dem Verdunsten des Chloroforms im Paraffinexsiccator bleiben die reinen Anhydride zurück.

Wie die obige Zusammenstellung zeigt, hat man mit Hülfe von Acetylchlorid aus ihren Hydraten die früher unbekannten Anhydride der Itaconsäure, Monochlorbernsteinsäure, Monobrombernsteinsäure, Acetyläpfelsäure und Diphensäure gewonnen, die nach keiner der anderen gebräuchlichen Methoden mit gleicher Leichtigkeit dargestellt werden können.

Benzoylchlorid wirkt ganz analog wie Acetylchlorid auf die Hydrate zweibasischer Säuren ein; es wandelt Camphersäure in Camphersäureanhydrid, Rechtsweinsäure in Dibenzoylrechtsweinsäureanhydrid um.

Man wird jedoch das Acetylchlorid bei diesen Reactionen, wenn es sich nur um Anhydridbildung handelt, dem Benzoylchlorid entschieden vorziehen. Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid sind leicht flüchtige Körper, die sich bei weitem bequemer von den oben genannten Anhydriden trennen lassen als das Benzoylchlorid.

Natürlich richtete ich bei mehreren der mit Acetylchlorid bewirkten Anhydridbildungen mein Augenmerk auf die etwaige Entstehung von gemischten zwei- und einbasischen Säureanhydriden, die den bekannten gemischten einbasischen Säureanhydriden entsprächen. Allein alle Beobachtungen, die ich über den Verlauf dieser Reactionen anzustellen Gelegenheit hatte, sprechen dafür, dafs keine derartigen gemischten Anhydride als Zwischenproducte entstehen. Die Anhydride der zweibasischen Säuren krystallisirten nach der Reaction entweder direct aus, oder sie blieben in reinem Zustand zurück, nach Verdunsten der Acetylverbindungen im Natronkalkexsiccator.

IIc. *Säurechlorid einer zweibasischen Säure und Hydrat einer einbasischen Säure.*

Nach den Erfahrungen, die in den vorhergehenden Abschnitten besprochen wurden, wird diese Reaction eben so wenig zu einem verwerthbaren Resultat führen, als die Reaction IIa.

IId. *Säurechlorid einer zweibasischen Säure und Hydrat einer anderen zweibasischen Säure.*

Nur eine hierher gehörige Reaction, die Einwirkung von Succinylchlorid auf entwässerte Oxalsäure habe ich durchgeführt, dieselbe wird in der folgenden Abhandlung im Anschlufs an die Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf Oxalsäure erörtert werden.

Anhang.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzoësäure und auf zweibasische Säuren.

Das wichtigste Resultat der in den vorhergehenden Abschnitten abgehandelten Reactionen war der Nachweis, dafs man mittelst Acetylchlorid die Anhydride der zweibasischen Carbonsäuren mit grofser Leichtigkeit darstellen kann, selbst so empfindliche Substanzen, wie Itaconsäureanhydrid, Monochlorbernsteinsäureanhydrid, Monobrombernsteinsäureanhydrid, Acetyläpfelsäureanhydrid, die sich bereits bei relativ niedriger Temperatur verändern.

Bei den Acetylirungsprocessen, dem Ersatz von Wasserstoff in alkoholischen Hydroxylgruppen durch Acetyl, kann man das Acetylchlorid häufig mit Vortheil durch das Essigsäureanhydrid ersetzen, weil die in letzterem Fall als Nebenproduct entstehende Essigsäure weniger leicht zu secundären Reactionen Veranlassung giebt, als die im ersteren Fall ent-

stehende Salzsäure. Aus demselben Grund wirkt das Essigsäureanhydrid auf Benzoësäure einfacher als das Acetylchlorid, während die Hydrate zweibasischer Säuren von beiden Reagentien in gleicher Art angegriffen werden und nur in einem Fall die Anwendung von Essigsäureanhydrid einen eigenartigen Reactionsverlauf bedingt.

Essigsäureanhydrid und Benzoësäure.

Benzoësäure und Essigsäureanhydrid setzen sich nur schwierig und unvollständig mit einander um, selbst wenn man beide Substanzen längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt. Bei der Rectification der klaren, leicht hellgelb gefärbten Lösung wurde etwa die Hälfte der angewandten Benzoësäure wieder gewonnen. Bei 260 bis 310° destillirte gröfstentheils Essigsäureanhydrid über, herrührend von der Zersetzung des zunächst entstandenen Essigsäure-Benzoësäureanhydrids. Der Rückstand bestand aus nahezu reinem Benzoësäureanhydrid :

$$C_6H_5 . COOH + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ CH_3 . CO \end{matrix}\!\!>\!O + CH_3COOH.$$

Essigsäureanhydrid und zweibasische Säuren.

Da das Essigsäureanhydrid schwieriger wasserentziehend wirkt, als Acetylchlorid, so wurden die Hydrate der zweibasischen Säuren meist mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 120 bis 150° mehrere Stunden erhitzt. Hat man nicht zu viel Essigsäureanhydrid genommen, so scheiden sich die Anhydride der zweibasischen Säuren beim Erkalten der Röhre manchmal in sehr gut ausgebildeten Krystallen ab. Auf diese Weise wurden folgende Anhydride dargestellt :

1) *Bernsteinsäureanhydrid.*

2) *Camphersäureanhydrid.*

3) *o-Phtalsäureanhydrid.*

4) *Diphensäureanhydrid.*

Ob sich jedoch auch bei der Bereitung der Anhydride der monosubstituirten Bernsteinsäuren das Acetylchlorid durch Essigsäureanhydrid ersetzen läfst, ist zweifelhaft. Auf die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure wirkt nämlich Essigsäureanhydrid nicht nur wasser-, sondern auch bromwasserstoffentziehend ein, indem neben Acetylbromid und Eisessig *Monobrommaleïnsäureanhydrid* gebildet wird; eine Reaction, auf die ich bereits in der Einleitung zu diesem Abschnitt hindeutete. Genauer erörtert soll die zuletzt erwähnte Umsetzung erst in einer späteren Abhandlung werden, im Zusammenhang mit anderen Erfahrungen über das Verhalten der substituirten Bernsteinsäuren.

Ueber die Ersetzung zweier Chloratome in Chloriden durch ein Sauerstoffatom mittelst entwässerter Oxalsäure;

von *Demselben.*

Erste Abhandlung.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 18. April 1884.)

In der Einleitung zu der vorhergehenden Abhandlung: „über die Anhydridbildung bei einbasischen und bei zweibasischen Säuren“ erwähnte ich, dafs Gerhardt durch Einwirkung der Chloride einbasischer Säuren auf Kaliumoxalat die Anhydride dieser Säuren gewann. Die Reaction verläuft

nach folgender Gleichung, wenn wir Benzoylchlorid als Beispiel wählen:

$$2\,C_6H_5 . COCl + C_2O_4K_2 = (C_6H_5CO)_2O + 2\,KCl + CO_2 + CO.$$

Es entsteht Benzoësäureanhydrid neben Chlorkalium, während das Anhydrid der Oxalsäure im Moment des Entstehens in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Nach der Reaction ist das Benzoësäureanhydrid von dem Chlorkalium zu trennen, man hat also denselben Nachtheil, wie bei der Darstellung von Benzoësäureanhydrid aus Benzoylchlorid und Kaliumbenzoat.

Aufserordentlich viel bequemer versprach diese Reaction zu werden, im Fall sich die entwässerte Oxalsäure gegen Säurechloride analog verhielt, wie das Kaliumoxalat.

I. Einwirkung von Säurechloriden auf entwässerte Oxalsäure.

1) *Acetylchlorid und entwässerte Oxalsäure.*

Acetylchlorid wirkt bei Siedetemperatur allmählich auf Oxalsäure ein; es entwickelt sich Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd, während Essigsäureanhydrid entsteht. Diese Reaction war zunächst von Wichtigkeit für die Erkenntnifs des Reactionsmechanismus, nach welchem sich das Chlorid einer einbasischen Säure mit dem Hydrat einer zweibasischen Säure umsetzt. Zwei Möglichkeiten waren denkbar, entweder konnte das Hydrat der einbasischen Säure, deren Chlorid zur Verwendung kam, oder es konnte das Anhydrid der einbasischen Säure entstehen Allein da Acetylchlorid beim Erwärmen mit Eisessig an und für sich schon in Essigsäureanhydrid übergeht, so konnte es zweifelhaft erscheinen, ob das als ständiges Reactionsproduct bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Hydrat einer zweibasischen Säure aufgefundene Essigsäureanhydrid in der That als primäres Reactions-

product anzusehen war. Die Entscheidung brachte der folgende Versuch.

2) *Benzoylchlorid und entwässerte Oxalsäure.*

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich erwähnt, dafs Benzoylchlorid weit schwieriger auf Benzoësäure einwirkt, als Acetylchlorid auf Essigsäure : erst bei einer Temperatur von 150 bis 200° erfolgte eine partielle Umsetzung zu Benzoësäureanhydrid unter Salzsäureabspaltung. Falls sich daher aus Benzoylchlorid und Oxalsäure bei niedriger Temperatur Benzoësäureanhydrid bildete, so konnte letzteres nicht von einer Umsetzung des Chlorids mit primär entstandenem Hydrat herrühren, sondern das Anhydrid selbst mufste als primäres Product der Reaction aufgefafst werden.

Trägt man völlig entwässerte Oxalsäure unter Ausschlufs der Feuchtigkeit in überschüssiges Benzoylchlorid ein, so beginnt bereits beim Erwärmen auf eine Temperatur von nur 50° eine lebhafte Gasentwicklung, indem Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen, während die Oxalsäure allmählich verschwindet. Rectificirt man nach Beendigung der Reaction die klare Lösung, so spaltet sie sich in zwei Fractionen : die erste besteht aus überschüssigem Benzoylchlorid, die zweite aus reinem, bei 360° (Quecksilber des Thermometers ganz im Dampf) siedendem *Benzoësäureanhydrid :*

$$\begin{matrix} C_6H_5 . COCl \\ C_6H_5 . COCl \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix}\!\!>O + 2HCl + CO_2 + CO.$$

Aus dem Verlauf dieser Reaction darf man schliefsen, dafs bei der Behandlung des Hydrats einer zweibasischen Säure mit dem Chlorid einer einbasischen Säure zwei Molecule Chlorid auf ein Molecul Hydrat in der Art wirken, dafs in zwei Moleculen Chlorid zwei Atome Chlor durch ein Atom Sauerstoff

ersetzt werden. Das bei der Behandlung einer zweibasischen Säure mit Acetylchlorid neben dem Anhydrid der zweibasischen Säure auftretende Essigsäureanhydrid ist folglich ein primäres Reactionsproduct.

Das bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxalsäure erhaltene Benzoësäureanhydrid gab bei der Elementaranalyse folgende Werthe :

0,2008 g Substanz mit CuO im geschlossenen Rohr verbrannt ergaben 0,0804 H_2O und 0,5481 CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$	Gefunden
C	74,34	74,44
H	4,42	4,45.

3) *Succinylchlorid und entwässerte Oxalsäure.*

Läfst man statt des Chlorids einer einbasischen Säure das Chlorid einer zweibasischen Säure auf Oxalsäure einwirken, so erfolgt die Anhydridbildung mit derselben Leichtigkeit. Bei gelindem Erwärmen von 7 g Succinylchlorid mit 4 g entwässerter gepulverter Oxalsäure verschwindet allmählich unter lebhaftem Aufschäumen die Oxalsäure; es bildet sich eine klare hellbraune Lösung, die bei der Destillation reines Bernsteinsäureanhydrid, Siedepunkt 255 bis 257° (Quecksilber des Thermometers bis 110° im Dampf) ergiebt.

$$\begin{array}{l} CH_2 . COCl \\ | \\ CH_2 . COCl \end{array} + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . CO \\ | \\ CH_2 . CO \end{array}\!\!\!>O + 2\,HCl + CO_2 + CO.$$

0,20195 g Substanz nach Kopfer verbrannt lieferten 0,0709 H_2O und 0,35595 CO_2.

	Berechnet für $C_4H_4O_3$	Gefunden
C	48	48,07
H	4	3,90.

An einer gröfseren Anzahl von Carbonsäurechloriden diese Zersetzung durchzuexperimentiren schien mir zwecklos; die besprochenen Beispiele genügen, um zu zeigen, dafs die

Reaction einer sehr allgemeinen Anwendung fähig ist. Bei der Leichtigkeit der Darstellung der entwässerten Oxalsäure aus der billigen wasserhaltigen Oxalsäure des Handels hat man in der Oxalsäure ein ungemein bequemes Reagens zur Darstellung der Anhydride einbasischer und zweibasischer Säuren. Man hat nicht nöthig, das Anhydrid von einem gleichzeitig entstandenen Nebenproduct zu trennen, bei Anwendung berechneter Mengen Chlorid und Oxalsäure genügt eine einmalige Destillation zur Reingewinnung des Anhydrids. Verallgemeinert man die Resultate der drei vorstehenden Reactionen, so ergiebt sich Folgendes :

Erhitzt man entwässerte Oxalsäure mit dem Chlorid einer einbasischen Säure, so erhält man glatt das Anhydrid dieser Säure, wenn man auf ein Molecul Oxalsäure zwei Molecule Chlorid zur Anwendung bringt.

Erhitzt man das Chlorid einer zweibasischen Säure mit entwässerter Oxalsäure im Verhältnifs gleicher Molecule, dann entsteht glatt das Anhydrid der zweibasischen Säure.

II. Aldehydchloride und entwässerte Oxalsäure.

Als Aldehydchloride bezeichne ich diejenigen Derivate der Aldehyde, bei welchen das aldehydische Sauerstoffatom durch zwei Atome Chlor ersetzt ist. Die Aldehyde kann man auffassen als die Anhydride nicht existenzfähiger Glycole. Bekanntlich ist es in neuerer Zeit zweifelhaft geworden, ob in der That in den Chloriden zweibasischer Säuren die beiden Chloratome an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen. Besonders das Verhalten des Phtalylchlorids bei mehreren Reactionen spricht dafür, dafs möglicherweise bei den Chloriden der zweibasischen Säuren die beiden Chloratome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Ist die letztere Annahme richtig, so befinden sich die beiden Chloratome in dem Chlorid

einer zweibasischen Säure in ganz analogen Bindungsverhältnissen wie in einem Aldehydchlorid und der Gedanke lag nahe, zu versuchen, ob sich die Aldehydchloride gegen entwässerte Oxalsäure analog verhalten würden, wie die Chloride der zweibasischen Säuren.

1) *Benzalchlorid und entwässerte Oxalsäure.*

Uebergiefst man eine abgewogene Menge entwässerter Oxalsäure mit der äquivalenten Menge Benzalchlorid und erwärmt im Paraffinbad, so beginnt bei 110° die Entwicklung von Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Erhitzt man das Paraffinbad bis auf 130°, so wird die Gasentbindung stürmisch und bei dieser Temperatur vollendet sich die Reaction. Ist die Oxalsäure und das Benzalchlorid rein, so entsteht eine klare Lösung. Da jedoch die Oxalsäure meist mit oxalsaurem Salz verunreinigt ist, so erhält man nach Aufhören der Salzsäureentwicklung gewöhnlich eine hellbraun gefärbte Flüssigkeit, in der sich ein geringer weifser Bodensatz befindet. Zweckmäfsig destillirt man zunächst unter stark vermindertem Druck den bei der Reaction entstandenen *Benzaldehyd* ab, den man nach einmaliger Rectification im Zustand vollkommener Reinheit erhält. Die Bildung des Benzaldehyds erfolgt nach der Gleichung :

$$C_6H_5.CHCl_2 + C_2O_4H_2 = C_6H_5CHO + 2HCl + CO_2 + CO.$$

37 g Benzalchlorid und 22 g entwässerte Oxalsäure ergaben 19 g reinen Benzaldehyd anstatt 23 g, also 82 pC. der berechneten Menge.

Von den mir bekannten Methoden zur Darstellung des Benzaldehyds ist diese Methode für Laboratoriumszwecke weitaus die bequemste. Dabei ist es nicht nothwendig, zur Reaction ein von Benzotrichlorid freies Benzalchlorid zu nehmen, da sich das Endproduct der Umsetzung von Benzotrichlorid mit Oxalsäure spielend leicht von Benzaldehyd trennen läfst.

2) *Chlorbenzalchlorid und entwässerte Oxalsäure.*

Das zu der Reaction verwendete Chlorbenzalchlorid, welches ich der Güte des Herrn Dr. Glaser verdankte, bestand aus einem Gemenge von o-Chlorbenzalchlorid; es destillirte unter gewöhnlichem Druck von 230 bis 237°. 32 g Chlorbenzalchlorid und 18 g entwässerte Oxalsäure wirkten lebhaft auf einander ein, sobald die Temperatur des Paraffinbads 130° erreicht hatte. Die Menge der entwickelten Salzsäure betrug 10,3 g. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung wurde unter stark vermindertem Druck abdestillirt und so 22,6 g einer farblosen, zugleich stechend und aromatisch riechenden Flüssigkeit erhalten, die bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck völlig zwischen 200 und 220°, die Hauptmenge zwischen 210 und 214° überging. Bei der nahen Uebereinstimmung des Gewichts der aufgefangenen Salzsäure und des Gewichts des Destillats mit den aus der angewandten Menge Chlorbenzalchlorid berechneten Gewichten von 12 g Salzsäure und 23 g Destillat bleibt kein Zweifel darüber, dafs die Reaction ganz analog wie bei dem Benzalchlorid selbst verlaufen und ein Gemenge von *o-Chlorbenzaldehyd* und *p-Chlorbenzaldehyd* entstanden ist :

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + C_2O_4H_2 = C_6H_4Cl.CHO + 2\,HCl + CO_2 + CO.$$

Nach mehrtägigem Stehen hatten sich in der Hauptfraction (210 bis 214°) feste weifse Krusten gebildet, die sich schwer in heifsem Wasser, leicht in Natronlauge lösten und nach dem Umsublimiren bei 236° schmolzen, also aus p-Chlorbenzoësäure bestanden.

Verallgemeinert man das Resultat der beiden zuletzt beschriebenen Reactionen, so ergiebt sich Folgendes :

Erhitzt man entwässerte Oxalsäure mit dem Chlorid eines aromatischen Aldehyds, so wird letzteres in den Aldehyd umgewandelt.

Die Chloride der aromatischen Aldehyde verhalten sich folglich gegen entwässerte Oxalsäure analog wie die Chloride zweibasischer Säuren, es werden unter Zerstörung der Oxalsäure die zwei Atome Chlor des Aldehydchlorids durch ein Atom Sauerstoff ersetzt, nur ist die Reactionstemperatur eine beträchtlich höhere als bei den Säurechloriden.

Eine gewisse Analogie zeigen diese Reactionen auch mit dem Verhalten des Phosphorpentachlorids gegen Oxalsäure. Erhitzt man nach Gerhardt Phosphorpentachlorid und Oxalsäure im Verhältnifs gleicher Molecule, so erfolgt nach der Gleichung :

$$PCl_5 + C_2O_4H_2 = POCl_3 + 2 HCl + CO_2 + CO$$

die Bildung von Phosphoroxychlorid, indem zwei Atome Chlor des Phosphorpentachlorids durch ein Atom Sauerstoff unter Zerfall der Oxalsäure ersetzt werden.

III. Orthosäurechloride und entwässerte Oxalsäure.

Als Repräsentant der Orthosäurechloride diente das Benzotrichlorid, das Chlorid der Orthobenzoësäure, $C_6H_5C(OH)_3$, die wie alle Orthocarbonsäuren nur in Form von Aethern existenzfähig ist.

Benzotrichlorid und entwässerte Oxalsäure.

Es waren nach den im Vorhergehenden beschriebenen Erfahrungen verschiedene Möglichkeiten des Reactionsverlaufs zu berücksichtigen. Zunächst konnte man erwarten, dafs bei der Einwirkung gleicher Molecule Benzotrichlorid und entwässerter Oxalsäure Benzoylchlorid entsteht. Benzoylchlorid zersetzt aber, wie oben gezeigt wurde, entwässerte Oxalsäure aufserordentlich leicht unter Bildung von Benzoësäureanhydrid. Es war daher denkbar, dafs auch bei Anwendung der Substanzen im Verhältnifs gleicher Molecule ausschliefslich Benzoësäureanhydrid auftreten würde. Verlief dagegen die Reac-

tion so, dafs auch bei Gegenwart von zunächst entstandenem Benzoylchlorid das Benzotrichlorid weiter auf Oxalsäure einwirkte, ehe alles Benzoylchlorid sich mit Oxalsäure zu Benzoësäureanhydrid umgesetzt hatte, so mufste sich unter den Reactionsproducten neben unzersetztem Benzotrichlorid und Benzoësäureanhydrid auch Benzoylchlorid finden. Der Versuch zeigte, dafs das letztere der Fall war.

Erhitzt man Benzotrichlorid und entwässerte Oxalsäure im Verhältnifs gleicher Molecule, so beginnt die langsame Entwicklung von Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd, wenn die Temperatur des Paraffinbads 110° erreicht hat. Mit dem Steigen der Temperatur wird die Zersetzung lebhafter und bei 130 bis 135° ist in kurzer Zeit die Oxalsäure völlig zerstört. Bei Verarbeitung von 90 g Benzotrichlorid und 42 g entwässerter Oxalsäure in zwei Portionen wurden 28,4 g Salzsäure aufgefangen und nach dreimaliger Rectification 10 g constant bei 198° siedendes, nahezu reines *Benzoylchlorid*, sowie 18 g bei 360° siedendes *Benzoësäureanhydrid* gewonnen.

Offenbar ist das Benzoylchlorid das erste Product der Reaction und das Benzoësäureanhydrid verdankt seine Entstehung der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxalsäure :

1) $C_6H_5.CCl_3 + C_2O_4H_2 = C_6H_5COCl + 2\,HCl + CO_2 + CO$;

2) $2\,C_6H_5COCl + C_2O_4H_2 = (C_6H_5.CO)_2O + 2\,HCl + CO_2 + CO$.

Läfst man Benzotrichlorid auf entwässerte Oxalsäure im Verhältnifs von zwei Moleculen Trichlorid auf drei Molecule Säure reagiren, so erhält man die dem Benzotrichlorid entsprechende Menge Benzoësäureanhydrid frei von Benzoylchlorid :

$$2\,C_6H_5.CCl_3 + 3\,C_2O_4H_2 = (C_6H_5.CO)_2O + 3\,HCl + 3\,CO_2 + 3\,CO.$$

Alle diese Versuche zeigen, dafs man in einem abgewogenen Gewicht entwässerter Oxalsäure eine abgewogene

Menge Wasser zur Verfügung hat, in festem Aggregatzustand, flüchtig bei der Zersetzungstemperatur der Oxalsäure und doch bei verschiedenen der oben beschriebenen Reactionen ungemein viel reactionsfähiger als gewöhnliches Wasser. Um nur eines anzuführen, mufs man nach Limpricht*) Benzalchlorid und Wasser im geschlossenen Rohr auf eine Temperatur von 140 bis 160° erhitzen, um das Benzalchlorid in Benzaldehyd umzuwandeln, während sich mit Hülfe entwässerter Oxalsäure dieselbe Reaction bei einer niedrigeren Temperatur, im offenen Gefäfs, quantitativ vollzieht. Dabei hat man es vollkommen in der Hand, den Gang der Reaction zu beschleunigen oder zu verlangsamen.

Mit Hülfe der entwässerten Oxalsäure kann man nach den bis jetzt von mir mitgetheilten Versuchen folgende Categorien von Substanzen gewinnen :

1) *Aus den Chloriden der einbasischen Carbonsäuren die entsprechenden Anhydride.*
2) *Aus den Chloriden der zweibasischen Carbonsäuren die entsprechenden Anhydride.*
3) *Aus den aromatischen Aldehydchloriden die aromatischen Aldehyde.*
4) *Aus den aromatischen Orthosäurechloriden die aromatischen Säurechloride und die entsprechenden Anhydride.*

Ueber weitere Resultate des Studiums der Einwirkung der Oxalsäure auf Halogenverbindungen hoffe ich in Bälde berichten zu können.

Bonn, April 1884.

---

*) Diese Annalen **139**, 319.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

I. Ueber einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ aus Styrolenalkohol;

von *Th. Zincke* und *A. Breuer.*

(Eingelaufen den 11. August 1884.)

In diesen Annalen **216**, 296 hat der Eine von uns das Verhalten des Styrolenalkohols gegen verdünnte Schwefelsäure beschrieben. Je nach der Concentration der Säure entstehen verschiedene Producte; stark verdünnte Säure führt unter Abspaltung von Wasser zunächst Bildung des *α-Pinakolins* herbei, welches aber sehr leicht in das beständigere *β-Pinakolin* (Phenylacetaldehyd) übergeht und daher nur schwierig in gröfserer Menge dargestellt werden kann.

Wendet man aber eine concentrirtere Säure — gleiche Volumen Wasser und Säure — an, so entsteht (wahrscheinlich unter vorheriger Bildung von Phenylacetaldehyd) ein Kohlenwasserstoff, welcher nach der Formel $C_{16}H_{12}$ zusammengesetzt ist.

Sieht man von der Bildung des Zwischenproducts ab, so läfst sich die Entstehung des Kohlenwasserstoffs durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Styrolenalkohol}}{2\,C_6H_5{-}C_2H_3(OH)_2} - 4\,H_2O = (C_6H_5)_2C_4H_2$$

ausdrücken. Nimmt man den Phenylacetaldehyd als Zwischenproduct an, so hat man die Gleichung :

$$\underset{\text{Phenylacetaldehyd}}{2\,C_6H_5{-}C_2H_3O} - 2\,H_2O = (C_6H_5)_2C_4H_2.$$

Der Kohlenwasserstoff erscheint demnach als das Diphenyl-

derivat eines Tetrens oder Butins, wie man die Verbindung C_4H_4 nennen kann *).

Dieser Kohlenwasserstoff zeichnet sich dadurch aus, dafs er in Essigsäurelösung durch Chromsäure zu einem *Chinon* $C_{16}H_{10}O_2$ oxydirt wird. Letzteres polymerisirt sich im directen Sonnenlicht sehr leicht und liefert *zwei polymere Chinone.* Von Alkali wird es langsam gelöst und geht dabei in ein *Oxychinon* $C_{16}H_{12}O_3$ über.

In den folgenden Blättern ist der Kohlenwasserstoff, das Chinon und das Oxychinon näher beschrieben.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{12}$ aus Styrolenalkohol.

Die Darstellung gelingt am besten, wenn nicht mehr als 3 bis 5 g Styrolenalkohol auf einmal in Arbeit genommen werden. Auf 5 g des Alkohols wendet man 80 g Schwefelsäure und 44 g Wasser an, löst zunächst den Alkohol in einem Theil — etwa 10 g — des letzteren, mischt darauf ohne abzukühlen die Säure mit dem Rets des Wassers und giefst rasch und unter Umschütteln die heifse Säure zu der Lösung des Alkohols. Es findet starkes Aufkochen statt und gleichzeitig scheidet sich auf der Oberfläche der heifsen Flüssigkeit ein gelbliches, nach Phenylacetaldehyd riechendes Oel ab; man kocht unter kräftigem Umschütteln noch einige Minuten und giefst dann in Wasser. Ist die Operation gelungen, so erstarrt das Oel sofort zu festen gelblichweifsen Krystallschuppen, welche nur sehr schwach nach Phenylacetaldehyd riechen; erhält man jedoch eine mehr oder weniger weiche, nach dem Aldehyd riechende Masse, so mufs das Erhitzen mit der Säure etwas länger fortgesetzt werden.

---

*) Vgl. in Bezug auf Constitution den theoretischen Abschnitt.

Die Bildung von *Phenylacetaldehyd* läfst sich, wie es scheint, nicht umgehen; stets tritt zu Anfang der Reaction der charakteristische Geruch desselben auf, verschwindet später aber wieder, wobei der Aldehyd zum gröfsten Theil in den Kohlenwasserstoff übergeht. Die diesbezüglichen Versuche sollen später mitgetheilt werden.

Der auf die angegebene Weise dargestellte Kohlenwasserstoff wird zur Reinigung stark ausgeprefst und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, wenn nöthig unter Zuhülfenahme von Thierkohle. Die Ausbeute ist eine gute; man erhält 60 bis 70 pC. der berechneten Menge an vollkommen reinem Product.

Der Kohlenwasserstoff bildet kleine, glänzende, sehr leichte Blättchen, welche bei 101 bis 101,5° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist er namentlich in der Wärme leicht löslich; mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich langsam. Er siedet ohne sich zu zersetzen bei 345 bis 346° (Thermometerkugel im Dampf).

Die Ermittlung der Zusammensetzung bot anfangs Schwierigkeiten, da weder durch Verbrennen im offenen Rohr in einem Strom von Sauerstoff, noch durch Anwendung von gepulvertem Kupferoxyd eine vollständige Verbrennung zu erreichen war. Nur mit gepulvertem chromsaurem Blei kommt man zum Ziel, doch ist auch hier ein sorgfältiges Mischen unerläfslich *).

*) Das Mischen mit gepulvertem Kupferoxyd oder Bleichromat lasse ich schon seit Jahren nach einem Vorschlag von W. Thörner durch Schütteln in einem besonderen Rohr vornehmen. Dasselbe ist 12 bis 15 cm lang und 10 bis 11 mm weit, unten rund zugeschmolzen und oben so weit verengert, dafs es bequem in eine Verbrennungsröhre eingeführt werden kann. Die fein gepulverte Substanz wird in einem Glasrohr abgewogen, welches sich leicht in das Mischrohr einschieben läfst. In letzteres wird zunächst eine einige Centimeter hohe Schicht von frisch ausge-

Aus der grofsen Zahl von Analysen theilen wir zum Beleg für das Gesagte einige mit :

I. und II. Offenes Rohr und Sauerstoffstrom :

0,1748 g gaben 0,4882 CO_2 und 0,0997 H_2O.
0,1708 g „ 0,4959 „ „ 0,0954 „

III. und IV. Mit CuO gemischt :

0,1879 g gaben 0,5379 CO_2 und 0,1174 H_2O.
0,1813 g „ 0,5443 „ „ 0,0999 „

V. bis IX. Mit chromsaurem Blei gemischt :

0,1785 g lieferten 0,5854 CO_2 und 0,0962 H_2O.
0,1825 g „ 0,6234 „ „ 0,1064 „
0,1733 g „ 0,5957 „ „ 0,0992 „
0,2426 g „ 0,8277 „ „ 0,1370 „
0,2229 g „ 0,7672 „ „ 0,1307 „

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	76,14	79,38	78,07	81,85	89,41	93,15	93,74	93,32	93,85.
H	6,34	6,22	6,9	6,12	5,99	6,46	6,35	6,26	6,46.

Aus den Analysen VI. bis IX. berechnet sich als einfachste Formel C_4H_3, welche 94,10 pC. C und 5,88 pC. H verlangt. Dieselbe mufs natürlich vervielfacht werden und zwar sprechen Bildungsweise und Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs für die vierfache Formel $C_{16}H_{12}$ *).

---

glühtem, über Schwefelsäure erkaltetem Kupferoxyd oder Bleichromat gebracht, die Substanz aufgeschüttet, das Rohr mit einem glatten Kork verschlossen und nun kräftig geschüttelt, der Inhalt des Rohres dann in die Verbrennungsröhre, welche bereits etwas CuO oder $PbCrO_4$ enthält, ausgeleert und dasselbe noch einigemal unter Schütteln nachgespült. Man erreicht auf diese Weise eine sehr gleichmäfsige Vertheilung und kann auch mit grofsen Mengen des sauerstofflieferuden Materials mischen, ohne dafs erhebliche Mengen von Wasser angezogen werden können. *Th. Z.*

*) Wir haben auch versucht, die angenommene Formel durch eine Dampfdichtebestimmung sicher zu stellen. Die nach der Verdrängungsmethode von V. Meyer im Bleibade erhaltenen Resultate weichen aber unter sich sowie von den berechneten derartig ab, dafs eine theilweise Zersetzung des Kohlenwasserstoffs

Das Verhalten des Kohlenwasserstoffs, so weit wir dasselbe bis jetzt kennen gelernt haben, steht in der That mit dieser Formel im Einklang; namentlich ist es das Verhalten bei der Oxydation — der Uebergang in das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ — welches als beweisend angesehen werden kann.

Aus dem Kohlenwasserstoff selbst haben wir keine charakteristischen näheren Derivate darstellen können. In rauchender Salpetersäure, sowie in Salpeterschwefelsäure löst er sich mit Leichtigkeit auf und Wasser fällt aus diesen Lösungen gelbliche Flocken, welche sich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht lösen, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Brom wirkt substituirend ein, wenn es in Dampfform mit dem Kohlenwasserstoff in Berührung kommt; die entstehende Verbindung ist weifs, krystallinisch und schmilzt unter Bräunung bei 100 bis 120°. Schwefelsäure löst beim Erhitzen den Kohlenwasserstoff leicht auf, die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und enthält nur Sulfosäure, deren Baryumsalz in Wasser löslich, in Alkohol dagegen wenig löslich ist.

Von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff langsam zu Benzoësäure oxydirt, während Chromsäure in essigsaurer Lösung ihn, wie schon erwähnt, in ein Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ überführt.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs. Chinon $C_{16}H_{10}O_2$.

Wir haben verschiedene Oxydationsmittel — chromsaures Kali und Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure — auf

---

stattgefunden haben mufste. In der Hoffnung, diese Zersetzungsproducte auffinden zu können, haben wir den Kohlenwasserstoff wiederholt durch schwach glühende Röhren geleitet, der gröfste Theil desselben blieb aber unverändert und die in kleinen Mengen auftretenden Zersetzungsproducte konnten wir nicht isoliren.

den Kohlenwasserstoff einwirken lassen, von denen das letztere ein sehr charakteristisches Oxydationsproduct geliefert hat.

Von dem bekannten Oxydationsgemisch wird der Kohlenwasserstoff nur langsam angegriffen : neben etwas harziger Substanz entsteht *Benzoësäure.* Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht löst den Kohlenwasserstoff bei gelindem Erwärmen auf; die Lösung scheidet durch Wasserzusatz einen gelblichen amorphen Körper ab, welcher nicht krystallisirt erhalten werden konnte. In essigsaurer Lösung mit rauchender Salpetersäure erwärmt, liefert der Kohlenwasserstoff einen bei 100 bis 110° schmelzenden Körper von wenig charakteristischen Eigenschaften.

Sehr energisch wirkt Chromsäure in essigsaurer Lösung auf den Kohlenwasserstoff ein; bei vorsichtiger Oxydation erhält man als Hauptproduct einen Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_2$, dessen Bildung und Gesammtverhalten keinen Zweifel darüber lassen können, dafs derselbe der *Classe der Chinone* angehört.

Die Darstellung dieses Chinons geschieht am besten in der folgenden Weise : Ein Theil Kohlenwasserstoff wird in der Wärme in 20 Th. Eisessig gelöst und diese Lösung mit 3 Th. Chromsäure, gelöst in 10 Th. Eisessig, versetzt. Die Reaction tritt unter starker Erhitzung sofort ein, sie wird durch vorsichtiges Kochen zu Ende gebracht, die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen und stehen gelassen; das Chinon scheidet sich dann bald in kleinen gelben Nadeln ab, welche zur Reinigung unter *sorgfältigem Abschlufs des Tageslichtes* einigemal aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Die Ausbeute beträgt im günstigsten Fall etwa $^2/_3$ des angewandten Kohlenwasserstoffs, doch ist es, um diese Ausbeute zu erzielen, unerläfslich, mit kleinen Mengen (etwa 1 bis 2 g) zu arbeiten und die Chromsäure rasch und nicht zu lange einwirken zu lassen.

Das *Chinon* $C_{16}H_{10}O_2$ bildet schöne glänzende, goldgelbe Nadeln, welche bei 109 bis 110° schmelzen. Sie sind in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ziemlich leicht löslich, weniger leicht in Ligroïn.

1. 0,2030 g mit chroms. Blei verbrannt gaben 0,0835 H_2O und 0,6090 CO_2.
2. 0,1666 g ebenso gaben 0,0714 H_2O und 0,5005 CO_2.
3. 0,2319 g im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,0917 H_2O und 0,6820 CO_2.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2$	Gefunden 1.	2.	3.
C	82,05	81,77	81,93	80,20
H	4,27	4,56	4,74	4,39.

Merkwürdig empfindlich ist das Chinon gegen Licht. Bei unseren ersten Reinigungsversuchen hatten wir stets bei gewöhnlichem Tageslicht gearbeitet, aber so oft wir auch umkrystallisirten und welches Lösungsmittel wir auch anwandten, es wollte uns nicht gelingen ein reines einheitliches Product zu erhalten. Bei jedesmaligem Lösen blieben hochschmelzende, schwer lösliche Antheile zurück, so dafs zwei verschieden lösliche, schwer trennbare Chinone vorzuliegen schienen.

Eine sorgfältige Beobachtung zeigte aber bald, dafs wir es mit einer unter dem *Einflufs des Tageslichts* ungemein rasch verlaufenden *Polymerisirung unseres Chinons* zu thun hatten. Eine klare Auflösung desselben in Petroläther, Chloroform, Benzol oder Alkohol trübt sich selbst in zerstreutem Tageslicht sehr rasch und scheidet schwer lösliche Körper ab, während sie im Dunkeln oder bei Gaslicht vollständig klar bleibt. Im festen krystallisirten Zustand wird das Chinon vom Licht nicht verändert; in dünner Schicht — erhalten durch Verdunsten einer ätherischen Lösung auf einer Glastafel — tritt langsam Veränderung ein. Nach unseren Versuchen entstehen unter der Einwirkung des Lichts *zwei polymere Chinone*, von denen später die Rede sein soll.

Wässerige schweflige Säure reducirt das Chinon zu *Chinhydron* und *Hydrochinon*; in derselben Weise wirken Zinnchlorür und Jodwasserstoffsäure. Mit saurem schwefligsauren Natron oder Kali verbindet sich das Chinon zu einem in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper. In Wasser und in Alkohol ist derselbe leicht löslich, er läfst sich aus Wasser unter Zusatz von saurem schwefligsauren Natron umkrystallisiren; verdünnte Säuren zersetzen ihn langsam unter Abscheidung von Chinon. Auch mit neutralem schwefligsauren Salz vermag sich das Chinon zu einem krystallisirenden Körper zu vereinigen.

Acetylchlorid ist ohne Einwirkung auf das Chinon; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure tritt Verharzung ein. Rauchende Salpetersäure, sowie ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es auf; aus der Lösung fällt Wasser einen gelben, krystallisirbaren Körper, welcher bei etwa 130° schmilzt. Brom wirkt in ätherischer Lösung substituirend ein.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Chinons gegen Alkali, gegen Ammoniak und gegen Amine. In alkoholischem Kali löst es sich mit grüner Farbe, welche beim Erwärmen rasch in Braunroth übergeht; nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt das Kalisalz einer um ein Atom Sauerstoff reicheren Verbindung, eines *Oxychinons* $C_{16}H_9(OH)O_2$. Dieselbe Umwandlung führt, wenn auch langsamer, wässeriges Alkali herbei. Ammoniak und verschiedene primäre Amine reagiren sehr leicht mit dem Chinon; es entstehen tief rothe oder braunrothe Verbindungen, welche der Classe der Chinonamine angehören.

Chinhydron und Hydrochinon.

Die Ueberführung des aus dem Kohlenwasserstoff durch Oxydation erhaltenen Products $C_{16}H_{10}O_2$ in ein Chinhydron

und ein Hydrochinon beweist, dafs dasselbe, wie oben angenommen, den wirklichen Chinonen zuzuzählen ist.

Das *Chinhydron*, $C_{32}H_{22}O_4$, läfst sich leicht aus dem Chinon durch 2 bis 3stündiges Erhitzen desselben mit wässeriger schwefliger Säure auf 120° darstellen. Es scheidet sich in schwarzen krystallinischen Massen ab und kann durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn gereinigt werden. Man erhält glänzende, dicke, undurchsichtige Nadeln von stahlblauer Farbe, welche bei 132 bis 133° schmelzen. In heifsem Benzol ist das *Chinhydron* leicht löslich, weniger in Ligroïn; in alkoholischer Lösung verwandelt es sich auch bei Gegenwart von schwefliger Säure leicht in Chinon.

0,2214 g mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,1065 H_2O und 0,6640 CO_2.

	Berechnet für $C_{32}H_{22}O_4$	Gefunden
C	81,70	81,79
H	4,68	5,34.

Neben dem *Chinhydron* entsteht *Hydrochinon*, welches sich bisweilen in langen farblosen Nadeln aus der schwefligsauren Lösung abscheidet; beim Stehen dieser letzteren tritt rasch Oxydation des Hydrochinons zu Chinhydron ein.

Annähernd rein erhält man das *Hydrochinon* beim Erwärmen des Chinons mit einer mäfsig concentrirten Lösung von Zinnchlorür oder mit wässeriger Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gewicht); beim Erkalten scheidet es sich aus und mufs durch rasches Auspressen gereinigt werden. Es bildet farblose Nadeln oder Blätter, welche bei 92 bis 93° schmelzen und sich in feuchtem Zustand sehr rasch an der Luft oxydiren.

Essigsäureanhydrid verwandelt das *Hydrochinon* leicht in den Essigäther, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen gelblichen, zu Warzen vereinigten Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 151,5 bis 152,5°. Die

Verbindung erschien uns rein, doch haben die Verbrennungen zu wenig Kohlenstoff ergeben.

1. 0,2258 g lieferten 0,1144 H_2O und 0,6170 CO_2.
2. 0,2330 g „ 0,1122 „ „ 0,6314 „

	Berechnet für $C_{16}H_{10}(OC_2H_3O)$	Gefunden 1.	2.
C	75,00	73,64	73,9
H	5,00	5,62	5,35.

Oxychinon, $C_{16}H_9(OH)O_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man das Chinon mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbad bis völlige Lösung eingetreten und fällt die tiefrothe Flüssigkeit mit Salzsäure. Das *Oxychinon* scheidet sich in röthlichgelben Flocken oder feinen krystallinischen Nädelchen aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute ist eine gute; an Rohproduct erhält man ungefähr 80 bis 85 pC. vom angewandten Chinon.

Das *Oxychinon* krystallisirt aus heifsem Alkohol in goldgelben glänzenden Prismen oder Nadeln, welche schwachen Dichroïsmus zeigen, bei 143,5 bis 144,5° schmelzen und sich nur schwierig nnd unter theilweiser Zersetzung sublimiren lassen. In heifsem Alkohol, in Aether, Chloroform, Benzol ist das *Oxychinon* leicht löslich, weniger löslich in Ligroïn, kaltem Alkohol und kalter Essigsäure; am Licht verändern sich diese Auflösungen nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet es sich unverändert ab.

1. 0,2655 g mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,7445 CO_2 und 0,1097 H_2O.
2. 0,2075 g ebenso lieferten 0,5823 CO_2 und 0,0844 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_3$	Gefunden 1.	2.
C	76,80	76,47	76,53
H	4,00	4,59	4,52.

Die Verbindung ist also aus dem Chinon durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff entstanden und nicht, wie wir anfangs glaubten (analog der Bildung der Diphenylenglycolsäure aus Phenanthrenchinon) durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser. Ihr Gesammtverhalten ist das eines *Hydroxylderivates* des Chinons, $C_{16}H_9(OH)O_2$, sie kann verglichen werden mit dem *Oxynaphtochinon.*

Mit Metallen bildet unser Oxychinon gut charakterisirte Salze; mit Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid behandelt, geht es in die betreffenden Aether über. Wässerige schweflige Säure, Zinnchlorür und Jodwasserstoffsäure wirken reducirend; erstere erzeugt vorzugsweise *Oxychinhydron*, letztere dagegen *Oxyhydrochinon.*

Von den Metallverbindungen des *Oxychinons* haben wir verschiedene dargestellt und einige auch analysirt; die erhaltenen Daten stimmen mit den aus der Formel $C_{16}H_9(OH)O_2$ abgeleiteten vollständig überein; in dem *Oxyderivat* kann 1 At. Wasserstoff durch Metallatome ersetzt werden.

Die *Alkalisalze* erhält man durch Lösen in kohlensaurem Alkali, Eindampfen und Ausziehen mit absolutem Alkohol. Sie sind tiefroth, in Wasser und in Alkohol leicht löslich, in concentrirter Alkalilauge fast unlöslich.

Baryumsalz, $C_{16}H_9(O\,ba)O_2$, läfst sich leicht durch Lösen des Oxychinons im Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure darstellen. Es ist in Alkohol und in Wasser löslich und läfst sich am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren; man erhält kleine braune Nadeln oder dicke fast schwarze Krystalle.

1. 0,4060 g der Nadeln gaben 0,1460 $BaSO_4$.
2. 0,6665 g der schwarzen Krystalle gaben 0,2390 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_9(Oba)O_2$	Gefunden	
		1.	2.
Ba	21,57	21,14	21,08

Calciumsalz, $C_{16}H_9(O\,ca)O_2$, gleicht dem Baryumsalz und läfst sich in ähnlicher Weise darstellen. Es ist in Alkohol leicht, schwerer in Wasser löslich.

0,2700 g gaben 0,0275 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	7,43	7,33.

Silbersalz, $C_{16}H_9(OAg)O_2$, durch Fällen des Baryumsalzes erhalten, bildet einen braunrothen in Alkohol löslichen Niederschlag.

0,1892 g lieferten 0,0570 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	30,25	30,12.

Wie das Silbersalz können die Salze der anderen schweren Metalle dargestellt werden; man erhält dieselben in Form dunkelvioletter, rother oder braunrother Niederschläge. Einige sind in Alkohol leicht löslich, andere schwer.

Von Säureäthern haben wir den *Essigsäure-* und *Benzoësäureäther* dargestellt; *Alkyläther* konnten wir nicht erhalten.

Essigsäureäther, $C_{16}H_9(OC_2H_3O)O_2$. — Krystallisirt in kleinen gelben durchsichtigen Täfelchen, welche bei 110 bis 111° schmelzen. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,2184 g lieferten 0,5902 CO_2 und 0,0890 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	73,97	73,67
H	4,11	4,53.

Benzoësäureäther, $C_{16}H_9(OC_7H_5O)O_2$. — Krystallisirt in grofsen gelben monoklinen Krystallen, den bekannten Formen des Gypses ähnlich und wie dieser zu Zwillingsbildungen sehr geneigt. In Aether, Alkohol, Chloroform leicht löslich.

Oxychinhydron und Oxyhydrochinon.

Das *Oxychinhydron* entsteht beim Erhitzen mit wässeriger schwefliger Säure auf 120 bis 130°. Es bildet dicke,

stahlblaue glänzende Blätter oder Nadeln, welche bei 154 bis 155° schmelzen. Es ist unbeständiger als das Chinhydron.

Das *Oxyhydrochinon* wird am besten durch Erhitzen des Oxychinons mit wässeriger Jodwasserstoffsäure bereitet. Man erhält lange weifse Nadeln, welche bei 72 bis 73° schmelzen und bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol rasch wieder in Oxychinon übergehen.

Verhalten des Chinons gegen Ammoniak und primäre Amine.

Mit Ammoniak und mit verschiedenen primären Aminen reagirt das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ sehr leicht; es entstehen intensiv gefärbte charakteristische Verbindungen von der empirischen Formel $C_{16}H_9O_2NR'_2$. In ihrem Verhalten gleichen diese Derivate in mancher Beziehung den neuerdings eingehend untersuchten Derivaten der bekannteren Chinone, zeigen aber auch andererseits Verschiedenheiten von den letzteren, so dafs es zur Zeit nicht möglich ist, ihre Constitution mit Sicherheit festzustellen. Es kommt hinzu, dafs auch die Constitution des Chinons selbst noch nicht genügend sicher ermittelt worden ist; wahrscheinlich entspricht dasselbe keinem der besser untersuchten Chinone.

Während bei den gewöhnlichen Chinonen mit Ausnahme des *Phenanthrenchinons* die Herstellung einer charakteristischen Ammoniakverbindung nicht gelingt, läfst sich hier mit Leichtigkeit eine solche herstellen. Ihre Bildung erfolgt aber in anderer Weise als die der Phenanthrenverbindung und ihr Verhalten ist ebenfalls ein anderes.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf *Phenanthrenchinon* tritt NH an Stelle von 1 At. Sauerstoff :

$$C_{14}H_8\begin{cases}O\\O\end{cases} + NH_3 = C_{14}H_8\begin{cases}O\\NH\end{cases} + H_2O.$$

Das entstandene *Chinonimid* ist wenig beständig und

verwandelt sich schon beim Kochen mit Alkohol unter Freiwerden von Ammoniak in das Chinon zurück.

Bei dem *Chinon* $C_{16}H_{10}O_2$ verläuft die Einwirkung in anderer Weise, empirisch läfst sich dieselbe durch die Gleichung:

$$C_{16}H_{10}O_2 + NH_3 = C_{16}H_{11}NO_2 + H_2$$

ausdrücken. Die entstehende Verbindung ist viel beständiger als das *Phenanthrenchinonimid*; erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° tritt Abspaltung von Ammoniak ein, wobei aber nicht *Chinon* zurückgebildet wird, sondern das oben beschriebene *Oxychinon* entsteht. In ganz derselben Weise verhalten sich das *Methylamin-* und das *Anilinderivat.*

Diese Umsetzung würde das *Chinon* $C_{16}H_{10}O_2$ dem *α-Naphtochinon, Thymochinon* u. s. w. an die Seite stellen; die Verbindung $C_{16}H_{11}NO_2$ müfste durch $C_{16}H_9(NH_2)O_2$ ausgedrückt werden, sie wäre das *Amidoderivat* des *Chinons*, und der Uebergang in *Oxychinon* würde nach der Gleichung:

$$C_{16}H_9(NH_2)O_2 + H_2O = C_{16}H_9(OH)O_2 + NH_3$$

erfolgen.

Das *Ammoniakderivat* kann aber zwei *Acetyle* an Stelle von 2 H aufnehmen und das spricht eigentlich für das Vorhandensein von OH neben NH, also für die Formel $C_{16}H_9(OH)\begin{cases}O\\NH\end{cases}$, welche die Bildung von *Oxychinon* bei der Zersetzung genau so gut erklärt wie die oben gegebene.

Von der Methylamin- und der Anilinverbindung dürfte somit nur ein Monoacetylderivat sich ableiten; beide reagiren mit Essigsäureanhydrid, die entsprechenden Verbindungen scheinen aber keine Acetylderivate zu sein.

Die Reaction zwischen Ammoniak und dem Chinon konnte dann in derselben Weise vor sich gehen, wie die zwischen *β-Naphtochinon* und *Anilin*, d. h. unter vorheriger Bildung

der Amidoverbindung, deren NH_2 dann 1 H abgiebt, welches einen Chinonsauerstoff in OH überführt; sie kann aber auch — analog der Bildung des *Oxychinons* aus dem Chinon — durch eine Art von Oxydation stattgefunden haben, entsprechend der Gleichung:

$$C_{16}H_{10}\begin{cases}O\\O\end{cases} + NH_3 + O = C_{16}H_9(OH)\begin{cases}NH\\O\end{cases} + H_2O.$$

Für diese letztere Annahme spricht der Umstand, dafs die Bildung der betreffenden Chinonderivate besonders leicht bei Gegenwart von Alkali stattfindet, und dafs das durch Spaltung erhaltene *Oxychinon* identisch ist mit dem direct erhaltenen, was kaum der Fall sein dürfte, wenn die Reaction so stattfände, wie beim β-Naphtochinon; das *β-Naphtochinonanilid* giebt ja auch bei der Spaltung *α-Oxynaphtochinon.*

Gegen die Auffassung der erwähnten Chinonderivate als *Amido-, Anilido-* u. s. w. *Chinon,* entsprechend dem *α-Anilidonaphtochinon, Methylidothymochinon* u. s. w. spricht auch der Umstand, dafs mit secundären Aminen keine Derivate erhalten werden konnten und dafs vom Oxychinon ausgehend es in keiner Weise gelingen wollte, eines der aus dem Chinon darstellbaren Derivate zu erhalten, während z. B. das *α-Anilidonaphtochinon* mit Leichtigkeit aus dem Oxynaphtochinon dargestellt werden kann.

Natürlich hängt die Constitution der in Rede stehenden Derivate von der Constitution des Chinons ab; entspricht dieselbe thatsächlich der Formel $C_6H_5{-}C\overset{\diagup CO \diagdown}{\underset{\diagdown CO \diagup}{|}}C{-}C_6H_5$ *), so kann überhaupt von einem Vergleich der Aminderivate mit denen des Benzochinons und der Naphtochinone nicht die Rede sein (vgl. die theoretische Bemerkung).

---

*) Die Stellung der beiden Sauerstoffatome bleibt unentschieden.

Ammoniakderivat (Oximidochinon) $C_{12}H_9(OH)\left\{\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\right.$. — Diese Verbindung entsteht, wenn das Chinon in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Ammoniak zusammengebracht wird. Beim Stehen der Lösung scheidet sich ein Theil in schönen rothen Krystallblättchen aus, der Rest wird durch Zusatz von Wasser ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. In der wässerigen ammoniakalischen Lösung ist etwas Oxychinon enthalten.

Prächtig rothe, breite glänzende Krystallblätter, welche bei 173,5 bis 174° schmelzen; in höherer Temperatur verflüchtigen sie sich und geben ein aus rothen Blättchen bestehendes Sublimat. Aether und Benzol lösen die Verbindung ziemlich leicht, Chloroform sehr leicht, weniger löslich ist sie in kaltem Alkohol und in Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst dieselbe ohne Veränderung mit rother Farbe, ebenso heifse concentrirte Salzsäure. Wässerige Natronlauge wirkt kaum lösend ein, alkoholische löst leicht mit rother Farbe. Beim Kochen mit Natronlauge geht die Verbindung allmählich unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung von Oxychinon in Lösung; dieselbe Zersetzung führt concentrirte Salzsäure bei 140 bis 150° herbei; die Spaltung verläuft glatt und das entstehende Oxychinon stimmt in allen seinen Eigenschaften mit den oben beschriebenen überein.

Die Analyse der Verbindung führt zu der Formel $C_{16}H_{11}NO_2$.

1. 0,225 g mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,636 CO_2 und 0,1006 H_2O.
2. 0,2174 g ebenso gaben 0,6132 CO_2 und 0,1010 H_2O.
3. 0,235 g im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,6573 CO_2 und 0,1024 H_2O.
4. 0,2009 g gaben 10,4 cbcm N bei 21° und 747,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_2$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	77,11	77,06	76,92	76,28	—
H	4,42	4,96	5,16	4,83	—
N	5,62	—	—	—	5,79.

Mit Essigsäureanhydrid giebt das Ammoniakderivat beim Erhitzen auf 150 bis 160° ein charakteristisches *Acetylderivat.* Dasselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen goldglänzenden Nadeln, welche bei 200 bis 201° schmelzen. In Chloroform und Benzol ist die Verbindung leicht löslich, in Alkohol und in Eisessig ziemlich schwer löslich.

Die Analyse stimmt annähernd für die Formel $C_{20}H_{15}NO_4$, weniger gut für $C_{20}H_{17}NO_4$.

1. 0,1847 g mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,4888 CO_2 und 0,0875 H_2O.
2. 0,1833 g gaben 0,4860 CO_2 und 0,0888 H_2O.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{20}H_{15}NO_4$	$C_{20}H_{17}NO_4$	1.	2.
C	72,07	71,64	72,17	72,3
H	4,5	5,10	5,25	5,37.

Die erstere Formel ist wahrscheinlicher; bei der Bildung der Verbindung würden dann zwei Acetyle an Stelle von 2 At. Wasserstoff getreten sein, während die zweite Formel die Annahme einer directen Addition fordert. Da nun ein NH_2 nicht wohl zwei Acetyle an Stelle von zwei H aufzunehmen im Stande ist, so erscheint das Vorhandensein einer OH-gruppe wahrscheinlich und würde somit das Ammoniakderivat durch die Formel $C_{16}H_9(OH)\begin{cases}NH\\O\end{cases}$ ausgedrückt werden können.

Methylaminderivat, $C_{16}H_9(OH)\begin{cases}N\cdot CH_3\\O\end{cases}$. — Entsteht in derselben Weise wie das Ammoniakderivat, doch ist es zweckmäfsiger die Einwirkung bei Gegenwart von etwas Natron vor sich gehen zu lassen. Aus 4 g Chinon werden 3 g des Derivates neben 0,05 g Oxychinon erhalten. Die Reinigung geschieht am besten durch Auflösen in concentrirter Salzsäure, Filtriren, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol.

Krystallisirt in breiten tiefrothen Blättern, welche schwachen Dichroismus zeigen. In kaltem Alkohol schwer löslich, in Benzol leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure lösen die Verbindung ohne Veränderung mit rother Farbe; Salpetersäure, welche ebenfalls löst, wirkt verändernd ein, die betreffenden Lösungen werden durch Wasser nicht gefällt.

Verdünnte Natronlauge löst nur geringe Quantitäten, bei Gegenwart von Alkohol tritt reichlich Lösung ein; Zusatz von Wasser schlägt die Verbindung wieder nieder. Beim Kochen mit Alkali oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140 bis 150° tritt Spaltung an Oxychinon und Methylamin ein.

0,1828 g lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,517 CO_2 und 0,0901 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	77,56	77,21
H	4,94	5,48.

Essigsäureanhydrid wirkt erst bei 180 bis 200° ein; man erhält einen gelblich braunen amorphen Körper, der kein einfaches Acetylderivat zu sein scheint, so dafs hier der Nachweis einer OH-gruppe nicht erbracht sein würde.

Aethylaminderivat. — Dunkelbraune, in Schwefelsäure mit rother Farbe lösliche Blättchen, welche bei 129 bis 130° schmelzen.

Anilinderivat, $C_{16}H_9(OH)\left\{\begin{matrix} N . C_6H_5 \\ O \end{matrix}\right.$. — Wird wie die Methylaminverbindung am besten bei Gegenwart von Alkali dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heifsem absoluten Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in dunkelrothen glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche bei 158 bis 158,5° schmelzen. In Alkohol ist es schwer löslich, in Benzol ziemlich leicht löslich; concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Veränderung mit tiefvioletter Farbe. Gegen Alkali und gegen concentrirte Salzsäure verhält es sich wie das Methylaminderivat.

0,2388 g mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,7077 CO_2 und 0,1066 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{15}O_2N$	Gefunden
C	81,23	80,82
H	4,61	4,95.

Eine gut charakterisirte Acetylverbindung hat sich hier ebensowenig darstellen lassen, wie mit dem Methylaminderivat. Essigsäureanhydrid wirkt erst bei 180° ein, man erhält einen bräunlichen gelben Körper, welcher in Alkohol leicht löslich ist und durch Zusatz von Wasser amorph ausfällt.

0,2248 g des durch mehrmaliges Lösen, Kochen mit Thierkohle und Ausfällen mit Wasser gereinigten Körpers gaben 0,6171 CO_2 und 0,1034 H_2O = 74,86 C und 5,11 H, während die Acetylverbindung $C_{22}H_{14}(C_2H_3O)O_2N$ 78,47 C und 4,63 H verlangt.

Bei Anwendung von Acetylchlorid wurden keine besseren Resultate erhalten und ist also auch hier der Nachweis einer OH-gruppe nicht gelungen.

Auch mit *p- und o-Toluidin*, sowie mit *Naphtylamin* bildet das Chinon Verbindungen; die *p-Toluidinverbindung* krystallisirt in braunvioletten, bei 154 bis 155° schmelzenden Nadeln, die *o-Toluidinverbindung* in rothen, bei 107 bis 108° schmelzenden Nadeln, die *Naphtylaminverbindung* in rothbraunen, bei 148° schmelzenden Krystallen. Keine dieser Verbindungen ist genauer untersucht worden.

Mit secundären und tertiären Aminen und mit Säureamiden konnten keine Verbindungen erhalten werden.

Verhalten der Chinonimide gegen Reductionsmittel.

Reducirende Agentien wirken auf die beschriebenen stickstoffhaltigen Derivate des Chinons leicht ein; je nach dem angewandten Reductionsmittel entstehen verschiedene Verbindungen.

Zink und Salzsäure entfärben die alkoholischen Lösungen

der *Chinonimide* sehr rasch; die farblosen Lösungen, welche wahrscheinlich den Hydrochinonen entsprechende Derivate, z. B. $C_{16}H_9(OH)\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$ enthalten, röthen sich an der Luft sofort und nach kurzer Zeit ist die ursprüngliche Verbindung zurückgebildet. In ganz derselben Weise wirken Natronlauge und Zinkstaub auf die alkoholische Lösung; auch hier tritt sofort Entfärbung ein und die farblose Lösung wird an der Luft wieder roth. Kocht man die *Chinonimide* mit verdünnter wässeriger Natronlauge unter Zusatz von Zinkstaub, so gehen sie in Lösung; die farblose Lösung überzieht sich an der Luft mit einem rothen Häutchen und das angewandte Chinonimid fällt unverändert wieder aus.

Auch durch *Schwefelammonium* wird die alkoholische Lösung der *Chinonimide* entfärbt. Zusatz von Wasser oder besser von wässerigem Schwefelammonium bewirkt die Abscheidung weifser krystallinischer Körper, welche aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt werden können. Am beständigsten ist die aus dem *Anilinderivat* erhaltene Verbindung, sie bildet farblose Krystalle, welche unter Rothwerden bei 290° schmelzen. Weniger beständig sind die aus dem Methylamin- und dem Ammoniakderivat dargestellten, welche sich zwar auch umkrystallisiren lassen, aber leicht wieder roth färben. Ueber die Natur dieser Reductionsproducten können wir keine Angaben machen.

Wässerige schweflige Säure wirkt bei 130 bis 140° in eigenthümlicher Weise auf die *Chinonimide* ein; unter Abscheidung von Schwefel bildet sich ziemlich viel *Oxychinon* und ein schwarzer, dem Oxychinhydron ähnlicher Körper. Die beste Ausbeute an diesem Körper lieferte das *Methylaminderivat*; aus 2 g wurden 0,45 g erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 186 bis 187°, sie krystallisirt aus Benzol und Ligroïn in dunkeln stahlblauen Nadeln, ist in Alkohol mit

gelblicher Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser in dunkeln Blättchen ausgefällt. Längeres Kochen mit Alkohol führt Zersetzung herbei; wie es scheint entsteht hierbei nur Oxychinon.

I. 0,1977 g Substanz lieferten 0,5716 CO_2 und 0,0886 H_2O.

II. 0,2343 g lieferten 0,6758 CO_2 und 0,1008 H_2O.

	Berechnet für $C_{32}H_{22}O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	79,01	78,85	78,66
H	4,52	4,97	4,78.

Der Körper könnte vielleicht durch die Constitutionsformel:

$$\begin{matrix} C_{16}H_9(OH)\!<\!{}^{OH} \\ \phantom{C_{16}H_9(OH)}\;O \\ C_{16}H_9(OH)\!<\!{}_{OH} \end{matrix}$$

ausgedrückt werden; er wäre dann der wahre Aether oder das Anhydrid des Oxychinons. Mit einer derartigen Auffassung würde der Uebergang in Oxychinon beim Kochen mit Alkohol vollkommen im Einklang stehen und liefse sich die Bildung der Verbindung unter Annahme eines Zwischenproductes $C_{16}H_9(OH)\begin{cases}OH \\ NH_2\end{cases}$ durch die Gleichung ausdrücken:

$$\begin{matrix} C_{16}H_9(OH)\!<\!{}^{OH}_{NH_2} \\ \\ C_{16}H_9(OH)\!<\!{}^{NH_2}_{OH} \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \;\;>O \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} C_{16}H_9(OH)\!<\!{}^{OH} \\ O \\ C_{19}H_9(OH)\!<\!{}_{OH} \end{matrix} + 2\,NH_3.$$

Leider hat unser Material zu weiteren Versuchen nicht gereicht und da wir aus den Aminen anderer leichter zugänglicher Chinone bis jetzt analoge Verbindungen nicht haben erhalten können, so mufs die gegebene Formel mit einigem Vorbehalt aufgenommen werden.

Polymere Modificationen des Chinons $C_{16}H_{10}O_2$.

Wie schon oben hervorgehoben wurde, verändert sich das *Chinon*, wenn es in Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt

wird, sehr rasch. Die Lösung trübt sich und es scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus; derselbe besteht, gleichgültig welches Lösungsmittel man anwendet, aus einem Gemenge von zwei *Polymeren* des *Chinons*, welche sich durch Chloroform trennen lassen. Man kocht wiederholt mit Chloroform aus, wobei das eine Polychinon in kleinen, fast weifsen Blättchen zurückbleibt, während das andere mit gelber Farbe in Lösung geht; beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibt es als gelbe krystallinische Masse, durch Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig wird es gereinigt.

Beide *Polychinone* scheinen in annähernd gleicher Menge zu entstehen, doch ist es nie gelungen, das angewandte Quantum des Chinons ganz in die polymeren Modificationen überzuführen, da gleichzeitig etwas Verharzung eintritt. Aus 5 g desselben erhielten wir 3,5 bis 4 g der Polychinone.

Gelbes Polychinon. — Krystallisirt aus heifsem Eisessig, worin es schwer löslich, in gelben rhombischen Täfelchen, welche bei 225 bis 229° schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen verkohlt der gröfste Theil und man erhält nur ein sehr geringes Sublimat, welches etwas Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ zu enthalten scheint und in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

0,2094 g gaben 0,6256 CO_2 und 0,0818 H_2O.

	Berechnet für $(C_{16}H_{10}O_2)_x$	Gefunden
C	82,05	81,48
H	4,27	4,34.

Weifses Polychinon. — Reine, fast weifse Blättchen, welche bei 207 bis 207,5° schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich; beim Erhitzen sublimirt es und giebt ein gelbes Sublimat, welches aus dem Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ besteht. Die Umwandlung scheint eine glatte zu sein und haben wir deshalb keine Analysen des Polychinons ausgeführt.

Mit beiden *Polychinonen* sind verschiedene Versuche aus-

geführt worden; namentlich haben wir das Verhalten derselben gegen Alkali studirt, in der Hoffnung auf diese Weise zu *polymeren Oxychinonen* zu gelangen; die Versuche haben aber wenig befriedigende Resultate ergeben.

Das *gelbe Polychinon* wird von wässeriger Kalilösung nicht verändert; mit alkoholischem Kali übergossen nehmen die Krystalle eine blaue Farbe an und gehen allmählich mit tiefgrüner Farbe in Lösung; bisweilen tritt auch vorübergehend eine braune Färbung auf. Beim Stehen scheidet sich bald ein fast schwarzer Körper aus, welcher mit Alkohol ausgewaschen, beim Trocknen oder beim Uebergiefsen mit Wasser oder heifsem Alkohol intensiv gelb wird. Aus heifsem Eisessig kann diese Verbindung umkrystallisirt werden; man erhält feine gelbe Nädelchen, welche erst über 300° schmelzen; in Alkohol, Benzol, Chloroform sind dieselben schwer löslich.

0,2092 g lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6095 CO_2 und 0,900 H_2O.

0,2027 g lieferten 0,5873 CO_2 und 0,0826 H_2O.

	I.	II.
C	79,45	79,02
H	4,78	4,52.

Danach ist die Verbindung nach der Formel $C_{16}H_{22}O_5$ zusammengesetzt; sie hat dieselbe Zusammensetzung wie das Reductionsproduct der Chinonimide mit schwefliger Säure und könnte vielleicht ein *polymeres Anhydrid* des *Oxychinons* sein.

In wässeriger Kalilösung ist die Verbindung unlöslich, in alkoholischem Kali mit gelber Farbe leicht löslich; beim Kochen wird die Lösung allmählich dunkler, doch schlägt Wasser den Körper unverändert nieder. Concentrirte Schwefelsäure löst ohne Veränderung mit braungrüner Farbe, concentrirte Salpetersäure löst farblos.

Essigsäureanhydrid wirkt bei 180 bis 190° ein, *Acetylchlorid* bei 100°; aus den Lösungen scheiden sich dicke, gold-

gelbe, hochschmelzende Krystalle ab, die aber wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnten.

Oxydirende Reagentien greifen das *gelbe Polychinon* langsam an; selbst Chromsäure in Eisessiglösung wirkt unter Bildung von Benzoësäure nur wenig ein. Andauernd mit übermangansaurem Kali erhitzt geht es theilweise in *Benzoësäure* und *Phtalsäure* über. Letztere wurde durch die Anhydridbildung und die Fluoresceïnreaction nachgewiesen (vergl. auch das folgende Capitel).

Das *weifse Polychinon* wird ebenfalls von wässerigem Alkali nicht verändert; alkoholische Kalilösung löst es leicht, die Lösung ist anfangs grünlich und nimmt zuletzt eine rothbraune Farbe an. Wasser fällt aus dieser Lösung nichts aus; Säuren schlagen einen braunrothen amorphen Körper nieder, welcher mit kohlensaurem Kali ein in Alkohol lösliches Kalisalz giebt. Die Lösung des Kalisalzes giebt mit *Chlorbaryum, Chlorcalcium, salpetersaurem Blei, salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Kupfer* Niederschläge, sie könnte also das Kalisalz eines polymeren Oxychinons enthalten.

Das Baryumsalz ergab 15,53 pC. Ba, während für ein Oxychinon sich 21,57 pC. berechnen.

Wahrscheinlich liegen hier Gemenge verschiedener Körper vor; als das *Baryumsalz* mit Säure zersetzt wurde, erhielt man einen gelben flockigen Niederschlag, aus welchem sich durch Lösen in Alkohol und Stehenlassen der Lösung kleine scheinbar rhombische Täfelchen von 250 bis 251° Schmelzpunkt abscheiden liefsen, während amorphe Körper in Lösung blieben.

Gegen oxydirende Agentien ist das *weifse Polychinon* sehr beständig; von der Chinonsäuremischung, sowie von übermangansaurem Kali wird es fast gar nicht angegriffen. Chromsäure in Eisessig gelöst oxydirt es bei längerem Kochen; als Oxydationsproduct wurde Benzoësäure gefunden.

Ueber die Constitution des Kohlenwasserstoffs, des Chinons und Oxychinons.

Verhalten dieser Verbindungen bei durchgreifender Oxydation. Bildung des Kohlenwasserstoffs aus Phenylacetaldehyd.

Mit vollständiger Sicherheit hat die Constitution des Kohlenwasserstoffs und seiner Derivate nicht festgestellt werden können. Die Bildungsweise desselben ergiebt indessen, gleichzeitig mit dem Verhalten der betreffenden Verbindungen bei der Oxydation, so viel Anhaltspunkte, dafs mit einiger Wahrscheinlichkeit eine Constitutionsformel aufgestellt werden kann.

Die Bildung des Kohlenwasserstoffs kann entweder direct aus dem *Styrolenalkohol* erfolgen, indem 2 Mol. desselben 4 Mol. H_2O verlieren, oder aber sie kommt unter vorheriger Bildung von Phenylacetaldehyd — β-Pinakolin des Styrolenalkohols — zu Stande, indem 2 Mol. des letzteren sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser condensiren.

In beiden Fällen erscheint es am wahrscheinlichsten, dafs die Phenyle bei der Reaction intact bleiben und dafs die Condensation innerhalb der Seitenketten erfolgt.

Im ersten Fall — directe Bildung aus Styrolenalkohol — wird man durch eine der drei folgenden Formeln die Constitution ausgedrückt haben *) :

I.	II.	III.
$C_6H_5{-}C{=\!=}CH$ / $CH{-}C{-}C_6H_5$ (C=CH, CH=C doppelt verbunden)	$C_6H_5{-}C{-}CH$ / $C_6H_5{-}C{-}CH$ (C=C, CH=CH doppelt verbunden)	$C_6H_5{-}C{=}CH$ / $C_6H_5{-}C{=}CH$ (C–C, CH–CH einfach verbunden)

Die Formel III setzt schon einen complicirten Verlauf des Wasseraustritts voraus und erscheint deshalb wenig wahrscheinlich.

Im zweiten Fall — vorherige Bildung von *Phenylacetaldehyd* — liegt die Sache noch einfacher.

*) Die Formel C_6H_5-CH=C=C=CH-C_6H_5 dürfte kaum in Betracht kommen.

Die Condensation dürfte dann in derselben Weise verlaufen, wie die anderer Aldehyde; man wird zunächst nach Gleichung I, analog der Bildung von Crotonaldehyd aus gewöhnlichem Aldehyd, die Bildung eines complicirten Aldehyds annehmen müssen, aus welchem nach Gleichung II durch Austritt von Wasser der Kohlenwasserstoff entsteht:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5{-}CH_2 \\ | \\ COH \end{array} + \begin{array}{c} COH \\ | \\ CH_2{-}C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5{-}CH_2\quad COH \\ |\qquad\quad | \\ CH{=}C{-}C_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5{-}CH_2\quad COH \\ |\qquad\quad | \\ CH{=}C{-}C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5{-}C{=}CH \\ |\qquad | \\ CH{=}C{-}C_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

Der Kohlenwasserstoff wird also der Formel I entsprechen; Formel II und III erscheinen unter diesen Voraussetzungen wenig wahrscheinlich.

Betheiligen sich aber die Phenylradicale an der Reaction, so wird man, gleichgültig ob vorherige Bildung von Phenylacetaldehyd stattfindet oder nicht, zu der folgenden Formel kommen *):

$$\text{IV.}\quad C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} CH{-}CH \\ |\qquad | \\ CH{-}CH \end{array} \right\rangle C_6H_4.$$

Wir haben nun zunächst geprüft, ob der Kohlenwasserstoff in einigermafsen glatter Reaction aus dem *Phenylacetaldehyd* dargestellt werden kann. Der Aldehyd wurde aus phenylessigsaurem Kalk bereitet; die Ausbeute ist eine schlechte und der Aldehyd schwer zu reinigen. Als derselbe mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume Säure und Wasser) erhitzt wurde, trat beträchtliche Verharzung ein, wir konnten aber doch den Kohlenwasserstoff isoliren und durch Ueberführung in das *Chinon* und *Polychinon* bestimmt charakterisiren.

---

*) Selbstverständlich sind noch andere Formeln möglich, doch hat es keinen Zweck die weniger nahe liegenden hier zu erörtern.

Diese wenig befriedigenden Resultate sind indessen durch Verunreinigung des Aldehyds bedingt; wie der Eine von uns jetzt gefunden hat, geht *reiner Phenylacetaldehyd*, wie man ihn nach Erlenmeyer aus *Phenylchlormilchsäure* erhält, mit verdünnter Schwefelsäure (gl. Vol.) erhitzt, ganz glatt in den *Kohlenwasserstoff* $C_{16}H_{12}$ über. Da nun der *Styrolenalkohol* unter dem Einflufs von Schwefelsäure sehr leicht in *Phenylacetaldehyd* umgewandelt wird, so kann es kaum zweifelhaft sein, dafs der Kohlenwasserstoff aus dem letzteren entsteht und dafs seine Constitution durch die Formel I oder IV ausgedrückt werden mufs*).

Kommt dem Kohlenwasserstoff thatsächlich die Formel : $C_6H_5-C\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C-C_6H_5$ zu, mufs er als Diphenylbutin oder Diphenyltetren**) angesehen werden, so gewinnt seine Ueberführung in ein Chinon besonderes Interesse. Am nächsten liegt es anzunehmen, dafs die beiden H-Atome des Tetrens sich gegen zwei O-Atome austauschen und würde die Formel des Chinons dann $C_6H_5-C\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C-C_6H_5$ (die beiden CO durch einen senkrechten Strich verbunden) sein, welche man so lange als zulässig betrachten kann, als die Natur der Sauerstoffatome in den eigentlichen Chinonen noch unbekannt ist; stellt sich heraus, dafs alle Chinone zwei Carbonyle enthalten, so wird jenes *Chinon* durch die Formel : $C_6H_5-C\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C-C_6H_5$, das *Hydrochinon* aber durch die Formel: $C_6H_5-C\langle{}^{C(OH)}_{C(OH)}\rangle C-C_6H_5$ auszudrücken sein.

---

*) Von grofser Wichtigkeit für die Frage nach der Constitution des Kohlenwasserstoffs wäre die Isolirung des in Gleichung I angenommenen Zwischenproductes. Dieselbe hat bis jetzt nicht gelingen wollen.

**) Erstere Bezeichnung ist in dem Handbuch von Beilstein gebraucht worden.

Das *Oxychinon* wird als ein richtiges Phenol angesehen werden müssen, die OH-Gruppe wird, gleichgültig welche Formel man dem Chinon giebt, in einem der beiden Phenyle sich befinden müssen. Eine Erklärung für die leichte Ueberführbarkeit des Chinons in ein OH-Derivat wird durch die obige Auffassung nicht gewonnen; bei den Chinonen scheint eine derartige Oxydation bei Gegenwart von Alkali nicht ausführbar zu sein; nur bei einigen Derivaten derselben tritt sie ein. So geht z. B. das *Chlornaphtochinon*, $C_{10}H_5ClO_2$, beim Behandeln mit Alkali in *Chloroxynaphtochinon*, $C_{10}H_4(OH)ClO_2$ über und *Oxythymochinon* giebt unter denselben Verhältnissen *Dioxythymochinon*; in beiden Fällen kann man den Uebergang in ein Oxyderivat durch den Einflufs der Chinonsauerstoffatome auf das eine noch vorhandene Wasseratom erklären; eine Erklärung, welche bei der gegebenen Auffassung des Chinons $C_{16}H_{10}O_2$ nicht zulässig sein dürfte.

Es ist aber auch möglich, dafs bei der Bildung des Chinons aus dem Kohlenwasserstoff 2 H-Atome eines Phenyls der Oxydation unterliegen, das Chinon müfste dann durch die Formel: $C_6H_5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH \diagdown}{\diagdown CH \diagup}C{-}C_6H_3O_2$ ausgedrückt werden; es würde sich in Bezug auf Bildung dem *α-Naphtochinon* an die Seite stellen und der Uebergang in ein *Oxychinon* verständlicher werden.

Ist dagegen der Kohlenwasserstoff der Formel IV entsprechend constituirt, so verläuft die Chinonbildung ähnlich wie die Bildung des Anthrachinons aus Anthracen; dem Chinon wird die Formel : $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO{-}CH \diagdown}{\diagdown CO{-}CH \diagup}C_6H_4$ zukommen, welche im Hinblick auf das Verhalten des Anthrachinons mit der Existenz des Hydrochinons und Chinhydrons nicht recht in Einklang steht. Ueber das *Oxychinon* wird man, von dieser Formel ausgehend, ebenfalls im Unklaren sein. Das Hydroxyl kann

in eins der beiden *Phenylene* oder in eins der beiden *Methine* eingetreten sein.

Die Frage nun, ob der Kohlenwasserstoff als

$$\begin{matrix} C_6H_5-C{=}CH \\ \quad | \quad | \\ \quad HC{=}C-C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH-CH \\ | \quad\; | \\ CH-CH \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

aufzufassen ist, mufste sich durch Oxydationsversuche entscheiden lassen. Eine der ersteren Formel entsprechende Verbindung konnte bei der Oxydation im wesentlichen nur Benzoësäure liefern, eine der zweiten Formel entsprechende dagegen nur eine Dicarbonsäure. Auch in Bezug auf die Constitution des Chinons und Oxychinons durften weitere Aufschlüsse von der Oxydation erwartet werden und haben wir deshalb die genannten drei Verbindungen der Oxydation mit Chromsäuremischung und mit übermangansaurem Kalium unterzogen.

Mit dem Chromsäuregemisch gaben alle drei in reichlicher Menge *Benzoësäure*, mit übermangansaurem Kalium entsteht ebenfalls Benzoësäure, gleichzeitig bildet sich aber auch, namentlich bei dem Oxychinon, in gröfserer Menge *Phtalsäure* und wenn die Oxydation des letzteren in alkalischer Lösung vorgenommen wird, eine zweibasische *Ketonsäure* von der Formel : $C_6H_4\begin{cases} COCOOH \\ COOH \end{cases}$.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs.

Die Chromsäuremischung greift den Kohlenwasserstoff nur langsam an; es entsteht zunächst ein gelbes Oel (Chinon?), welches bei weiterem Kochen verschwindet. Die mit Wasser verdünnte klare Flüssigkeit wurde mit Aether ausgezogen und letzterer verdunstet. Es hinterblieb reine *Benzoësäure.* Aus 1 g Kohlenwasserstoff werden 0,6 Benzoësäure erhalten, weitere Producte aufser Kohlensäure waren keine nachweisbar.

Uebermangansaures Kalium wirkt in verdünnter Lösung (5 procentige) ebenfalls nur langsam ein; man mufs längere Zeit kochen, um kleine Quantitäten des Kohlenwasserstoffs zu oxydiren. Bei der weiteren Verarbeitung wurde die Flüssigkeit mit schwefliger Säure entfärbt, filtrirt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs eine Säure, welche nur theilweise in Chloroform löslich war; der lösliche Theil stellte sich als Benzoësäure heraus, der sehr geringe unlösliche Theil hatte die Eigenschaften der Phtalsäure; er sublimirte in langen Nadeln, welche bei 127 bis 128° schmolzen und in Chloroform löslich waren. In Wasser gelöst und abgedampft wurde eine in Chloroform unlösliche, bei 188 bis 190° schmelzende Säure erhalten.

In gröfserem Mafsstabe sind die Versuche nicht ausgeführt worden, da bei den anderen Oxydationen das Auftreten der Phtalsäure ganz sicher constatirt wurde.

Oxydation des Chinons.

Von der Chromsäuremischung wird das Chinon ziemlich rasch oxydirt; als Oxydationsproducte wurden Benzoësäure — aus 1 g Chinon etwa 0,8 bis 0,9 g — und Spuren einer in Chloroform unlöslichen Säure (Phtalsäure) erhalten.

Uebermangansaures Kalium wirkt schon in 2 procentiger Lösung beim Erwärmen ein (1 g Chinon brauchte 92 cbcm der Lösung); als Oxydationsproducte erhielten wir Benzoësäure neben etwas Phtalsäure.

Oxydation des Oxychinons.

Diese Oxydation haben wir am eingehendsten verfolgt, weil wir von ihr am meisten Aufschlufs erwarteten.

Nach dem Behandeln mit Chromsäuremischung konnte nur Benzoësäure nachgewiesen werden und wurde aus 1 g Oxychinon 0,40 bis 0,45 g Benzoësäure erhalten; etwas Oxy-

chinon blieb unverändert. Bei der Oxydation mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali entsteht neben *Benzoësäure* reichlich *Phtalsäure.* 1 g Oxychinon verbrauchte 80 cbcm 2 procentige Lösung und lieferte 0,4 g Benzoësäure und 0,2 g Phtalsäure. Beide Säuren wurden durch Chloroform, worin die Phtalsäure unlöslich ist, getrennt. Der unlösliche Theil schmolz bei 186 bis 188°, sublimirte in langen, bei 127 bis 128° schmelzenden, in Chloroform löslichen Nadeln (Phtalsäureanhydrid) und gab, mit Resorcin erhitzt, reichliche Mengen von Fluoresceïn. In Ammoniak gelöst gab die Säure mit Chlorbaryum einen weifsen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, welcher 44,8 pC. Ba enthielt, während sich für phtalsauren Baryt 45,5 pC. berechnen.

Oxydation des Oxychinons mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung. — Bei Gegenwart von Alkali verläuft die Oxydation in anderer Weise; Benzoësäure entsteht in gleicher Menge, aber an Stelle von Phtalsäure wird eine andere Säure in entsprechender Menge erhalten, welche die Zusammensetzung $C_9H_6O_5$ besitzt. Dieselbe unterscheidet sich also von der Phtalsäure durch ein Plus von CO und sie scheint ein Carbonylderivat dieser Säure, d. h. eine Ketonsäure von der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO-COOH\\COOH\end{matrix}$ zu sein.

Zur Oxydation übergiefst man je 5 g Oxychinon mit etwa $^1/_2$ Liter Wasser, fügt Natronlauge im Ueberschufs zu, erwärmt im Wasserbad und setzt nun eine concentrirte Lösung von übermangansaurem Kali zu, bis die Flüssigkeit eine schwach röthliche Farbe angenommen hat. Auf 5 g Oxychinon wurden 8,5 g übermangansaures Salz gebraucht. Der Ueberschufs des Oxydationsmittels, sowie etwa entstandenes mangansaures Salz wird mit schwefliger Säure zerstört, die Flüssigkeit filtrirt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterläfst beim Verdunsten eine ölige Säure, welche

beim Stehen theilweise fest wird; Chloroform löst den festen Theil, doch konnte auf diese Weise eine ausreichende Trennung nicht erzielt werden. Diese gelingt am besten mit Hülfe der Baryumsalze; die Säure wurde in Barytwasser gelöst, wobei kein schwer löslicher phtalsaurer Baryt beobachtet werden konnte, Kohlensäure eingeleitet und die Lauge zur Krystallisation eingedampft. Es scheiden sich bald dicke, zu Drusen vereinigte Blättchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurden, während in der Mutterlauge ein leichter lösliches Salz, benzoësaurer Baryt, gelöst blieb.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 5 g Oxychinon 2,5 bis 2,6 g reine Benzoësäure und 3 bis 3,2 g des schwerer löslichen Barytsalzes.

Die *freie Säure*, aus dem Barytsalz durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether gewonnen, bildet ein farbloses Oel, das erst nach monatelangem Stehen strahlig krystallinisch erstarrte; die ausgeprefste Säure schmolz bei 177 bis 197°, liefs sich aber nicht umkrystallisiren; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels ölig zurück; in Chloroform ist die Säure schwer löslich, wurde aber auch aus diesem Lösungsmittel im öligen Zustand erhalten. Wird die Säure erhitzt, so tritt Zersetzung ein, man erhält ein Sublimat von langen feinen Nadeln, welche *Phtalsäureanhydrid* sind; der Schmelzpunkt derselben lag bei 127 bis 128°, mit Resorcin gaben sie Fluoresceïn, mit Wasser eine bei 190° schmelzende Säure, welche ein schwer lösliches Barytsalz bildete.

Die Bildung des Phtalsäureanhydrids scheint ganz glatt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{neue Säure;}}{C_9H_6O_5} = \underset{\text{Phtalsäureanhydrid}}{C_8H_4O_3} + H_2O + CO$$

zu verlaufen.

Eine Analyse der Säure haben wir nicht ausgeführt,

sondern uns mit der Untersuchung der gut charakterisirten Salze begnügt.

Das *Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in grofsen, dicken, wohlausgebildeten sechsseitigen Tafeln, welche Krystallwasser enthalten; dasselbe entweicht erst in höherer Temperatur, ohne dafs Zersetzung des Salzes eintritt.

Wasserbestimmungen :

0,3223 g verloren bei 130 bis 140° 0,0164 H_2O = 5,08 pC.
0,3405 g „ „ 180° 0,0315 H_2O = 9,25 pC.
0,3741 g „ „ 220 bis 230° 0,0386 H_2O = 10,31 pC.
0,7878 g „ „ 220 „ 230° 0,0827 „ = 10,5 „

Baryumbestimmungen :

1. 0,5958 g krystallisirtes Salz lieferten 0,3796 $BaSO_4$ = 37,46 pC. Ba.
2. 0,2945 g bei 130 bis 140° getrocknetes Salz lieferten 0,1995 $BaSO_4$ = 39,83 pC. Ba.
3. 0,3339 g bei 220 bis 230° getrocknet lieferten 0,2378 $BaSO_4$ = 41,86 pC. Ba.

Rechnet man die Analyse 2 auf völlig getrocknetes Salz um, so ergiebt sich 42,02 pC. Ba.

Aus diesen Analysen ergiebt sich für das wasserfreie Salz die Formel $BaC_9H_4O_5$, welche 41,64 pC. Ba verlangt; für das wasserhaltige die Formel $BaC_9H_4O_5 + 2H_2O$, welche 9,9 pC. H_2O und 37,53 pC. Ba verlangt.

Das *Kaliumsalz* wurde aus dem Baryumsalz mit kohlensaurem Kali dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, kann aber aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden; man erhielt feine weifse wasserfreie Nädelchen oder farrnkrautartig verzweigte Blätter. Die Lösung reagirt schwach alkalisch.

0,2981 g lieferten 0,5301 Kaliumplatinchlorid (bei 125° getrocknet) und diese 0,2139 metallisches Platin.

	Berechnet für $K_2C_9H_4O_5$	Gefunden
K	28,88	29,29.

Das *Silbersalz*, aus dem Baryumsalz durch Fällen mit salpetersaurem Silber dargestellt, bildet einen weifsen kry-

stallinischen Niederschlag. Beim Erhitzen desselben sublimirt in grofser Menge Phtalsäureanhydrid.

1. 0,1588 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,0826 Ag.
2. 0,2486 g gaben 0,2392 CO_2, 0,0262 H_2O und 0,1268 Ag.
3. 0,1525 g gaben 0,1479 CO_2, 0,0158 H_2O und 0,0795 Ag.
4. 0,2026 g aus krystallisirtem Kaliumsalz dargestellt gaben 0,1068 Ag.

	Berechnet für $Ag_2C_9H_4O_5$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
Ag	52,94	52,01	52,05	52,13	52,71
C	26,47	—	26,78	26,44	—
H	0,98	—	1,19	1,15	—

Das *Kupfersalz* wurde durch Erhitzen einer wässerigen Lösung der Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Kupfer erhalten. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das Salz in dicken, blauen, leicht löslichen Krystallen ab. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches bei 120 bis 130° entweicht.

0,2950 g verloren bei 120 bis 130° 0,0853 H_2O = 28,9 pC.

0,2097 g des getrockneten Salzes lieferten 0,0951 Cu_2S = 36,19 pC. Cu.

Danach scheint das Salz ein basisches Salz von der Formel $CuC_9H_4O_5, Cu(OH)_2 + 6\,H_2O$ zu sein; ein solches enthält 27,4 pC. H_2O und im wasserfreien Zustand 35,9 pC. Cu.

Der *Methyläther*, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt, wurde als farbloses Oel erhalten, welches nicht fest wurde.

Aus den bei der Oxydation erhaltenen Resultaten darf zunächst wohl der Schlufs gezogen werden, dafs dem Kohlenwasserstoff die Constitution $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH-CH\\ |\quad\quad |\\ CH-CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ nicht zukommt; das reichliche Auftreten von Benzoësäure spricht entschieden gegen diese Auffassung.

In gutem Einklang stehen aber die Resultate mit der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=CH \\ \quad\;\; | \quad | \\ \quad HC=C-C_6H_5 \end{array}$$

für den Kohlenwasserstoff und der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=OC \\ \quad\;\; | \;/\; | \\ \quad CO=C-C_6H_5 \end{array}$$

für das Chinon; so constituirte Körper können bei der Oxydation nur *Benzoësäure* liefern und zwar sollten aus je 1 Mol. 2 Mol. der Säure entstehen. Diese Menge ist nun allerdings aus dem Kohlenwasserstoff nicht erhalten worden, wohl aber annähernd aus dem Chinon, wodurch auch die Formel $C_6H_5-C\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C-C_6H_3O_2$ für das Chinon in Wegfall kommen würde, da ein so constituirter Körper bei der Oxydation nur 1 Mol. Benzoësäure liefern kann. Die in geringer Menge auftretende Phtalsäure verdankt ihre Entstehung wohl der Bildung einer kleinen Quantität von Oxychinon, welches bei der Oxydation gröfsere Mengen von Phtalsäure zu liefern vermag.

Für das *Oxychinon* folgt unter diesen Umständen die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=OC \\ \quad\;\; | \;/\; | \\ \quad CO=C-C_6H_4(OH) \end{array},$$

welche sich auch mit den bei der Oxydation gemachten Beobachtungen vereinbaren läfst. Die Menge der erhaltenen Benzoësäure entspricht ungefähr der berechneten, aber neben dieser Säure hätte ein entsprechendes Quantum von Oxybenzoësäure entstehen sollen, nicht aber Phtalsäure.

Es läfst sich indessen die Bildung dieser letzteren Säure auf Grund obiger Annahme für das Oxychinon recht gut erklären. Zunächst wäre es denkbar, dafs die Phtalsäure ein weiteres Oxydationsproduct der Oxybenzoësäure sei; direct angestellte Versuche sprechen gegen diese Annahme, aus keiner der drei Oxybenzoësäuren konnten wir durch Oxydation mit übermangansaurem Kali eine Benzoldicarbonsäure erhalten. Die Meta- und die Parasäure lieferten allerdings kleine Mengen

hochschmelzender Säuren, dieselben sind aber keine Dicarbonsäuren, sondern scheinen Oxypolycarbonsäuren zu sein.

Die Bildung der Phtalsäure durch weitere Oxydation vorher entstandener Oxybenzoësäure dürfte demnach ausgeschlossen sein, wohl aber könnte sich neben Oxybenzoësäure aus den Kohlenstoffatomen des Tetrens Ameisensäure gebildet haben und diese gemäfs folgender Gleichung mit der ersteren reagiren :

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + HCOOH = C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + H_2O,$$

eine Reaction, welche an und für sich nicht als unwahrscheinlich hingestellt werden darf.

Sehr merkwürdig ist es, dafs das *Oxychinon*, wenn es in stark alkalischer Lösung oxydirt wird, keine Phtalsäure liefert, sondern eine um CO reichere Säure. Letztere könnte nun allerdings bei der Oxydation in wässeriger Lösung als Zwischenproduct aufgetreten sein, doch spricht hiergegen der Umstand, dafs wir aus der Säure $C_9H_6O_5$ bei weiterer Oxydation in wässeriger Lösung keine Phtalsäure erhalten konnten, die Säure schien ganz verbrannt zu sein.

Im Uebrigen mufs die Bildung der Ketonsäure, für das Oxychinon die oben gegebene Formel vorausgesetzt, in ähnlicher Weise erklärt werden, wie die Bildung der Phtalsäure. Man mufs die Bildung einer Oxysäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO-COOH\end{matrix}$ annehmen, welche mit Ameisensäure (aus dem vierten Kohlenstoffatom des Tetrens entstanden) unter Wasseraustritt die zweibasische Säure liefert.

Wir sind in Bezug auf die Natur dieser Säure lange Zeit im Unklaren gewesen ; wir hielten sie der leichten Ueberführung in Phtalsäureanhydrid wegen für eine Benzoltricarbonsäure und die Salze für secundäre Salze dieser Säure, doch stimmen die Analysen nicht ausreichend für eine solche An-

nahme, während sie sehr gut für die neutralen Salze der Säure $C_9H_6O_5$ stimmen. Letztere steht natürlich zur Phtalsäure in derselben Beziehung wie die Benzoylcarbonsäure zur Benzoësäure; während die Benzoylcarbonsäure beim Erhitzen in Kohlenoxyd und Benzoësäure zerfällt, spaltet sich die zweibasische Ketonsäure in Kohlenoxyd und Phtalsäure resp. deren Anhydrid und Wasser.

In keiner Weise läfst sich aber mit Hülfe der für Chinon und Oxychinon gegebenen Formel die Bildung des letzteren aus dem ersteren erklären, während dieses, wie schon hervorgehoben wurde, leicht mit Hülfe der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=CH \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\; | \\ \quad\quad\quad HC=C-C_6H_3O_2 \end{array}$$

gelingt.

Auch die bei den Chinonaminen gemachten Beobachtungen lassen jene Formeln als zweifelhaft erscheinen; entsprechen diese Verbindungen dem Anilidonaphtochinon u. s. w., so kann die gegebene Formel für das Chinon kaum richtig sein, enthalten beide dagegen Hydroxyl, leiten sich also vom Oxychinon ab, so ist eben der Eintritt des Hydroxyls wieder räthselhaft.

Als einigermafsen sicher festgestellt darf unter diesen Verhältnissen nur die Constitution des Kohlenwasserstoffs, nicht aber die des Chinons und Oxychinons angesehen werden.

Schliefslich verdient noch hervorgehoben zu werden, dafs der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ auch ein Phenylnaphtalin sein kann; die Bildung aus Phenylacetaldehyd läfst sich allerdings mit dieser Auffassung nur *sehr schwer* in Einklang bringen, leicht dagegen die Bildung des Chinons und Oxychinons, welche als Phenylnaphtochinon und Phenyloxynaphtochinon aufzufassen wären. Auch das Verhalten bei der Oxydation

spricht, ausgenommen den einen Versuch mit dem Chinon, keineswegs gegen obige Annahme und würde der Kohlenwasserstoff dann wohl identisch sein mit dem von C. Gräbe aus dem Chrysochinon dargestellten Körper.

Versuche nach dieser Richtung haben wir noch nicht anstellen können, wollen aber demnächst Phenylnaphtaline synthetisch darzustellen suchen und dieselben auf ihr Verhalten bei der Oxydation prüfen. Von den Resultaten dieser Versuche wird es dann abhängen, ob die jetzt angenommene Formel für den Kohlenwasserstoff beibehalten werden darf, oder nicht.

II. Ueber die Einwirkung von Chinonen auf Amidophenole;

von *Th. Zincke* und *A. Hebebrand.*

Die Einwirkung primärer Amine, wie Anilin, Toluidin, Methyl- und Aethylamin auf verschiedene Chinone ist von dem Einen von uns eingehend untersucht worden, in der Erwartung, dafs es so gelingen werde zu entscheiden, ob alle Chinone als Diketone anzusehen seien, oder nur einzelne derselben. Die Untersuchungen haben verschiedene für diese Frage wichtige Thatsachen ergeben, aber zur Entscheidung derselben genügen sie nicht und es ist deshalb die Untersuchung auf die Phenylhydrazin- und Amidophenolderivate der Chinone ausgedehnt worden.

Bezüglich der letzteren haben wir die Einwirkung des *Benzochinons* auf *o- und p-Amidophenol* eingehend studirt, auch einige Versuche mit den Amidokresolen ausgeführt, bei den übrigen Chinonen uns aber auf wenige vergleichende Versuche beschränkt.

1) Benzochinon und o-Amidophenol.

Das *Benzochinon* wirkt auf *o-Amidophenol* in ähnlicher Weise ein, wie Chloranil auf Dimethylanilin, Methyldiphenylamin u. s. w.; es entzieht unter Bildung einer *basischen Verbindung* mehreren Mol. des Amidophenols Wasserstoffatome und geht selbst in Hydrochinon über. Ein durch o-Amidophenol substituirtes Benzochinon haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachten können.

Man läfst die Einwirkung am besten in heifser concentrirter alkoholischer Lösung vor sich gehen und wendet auf 30 Th. *o-Amidophenol* 40 bis 45 Th. *Chinon* an. Beim Erkalten scheidet sich das Oxydationsproduct fast vollständig in kleinen Nädelchen ab, welche mit kaltem Alkohol ausgewaschen werden.

In der alkoholischen Mutterlauge bleiben nur Spuren der Base gelöst; auf Zusatz von Wasser fällt ein brauner, in Säuren unlöslicher Körper, sowie unverändertes o-Amidophenol aus; das entstandene Hydrochinon bleibt in Lösung und kann durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.

Aus 30 g o-Amidophenol erhält man 15 bis 20 g des basischen Oxydationsproductes.

Ganz in derselben Weise wie Benzochinon wirken *Chloranil*, *Toluchinon*, *Thymochinon* auf das o-Amidophenol ein, während *α- und β-Naphtochinon* krystallinische, in *Alkalien lösliche*, nicht basische Verbindungen geben, welche bei 201° resp. 222° schmelzen.

Andere Oxydationsmittel führen nicht zu der basischen Verbindung. G. Fischer*) giebt zwar an, dafs er durch Oxydation von *o-Amidophenol* mit rothem Blutlaugensalz eine Verbindung $C_{24}H_{10}N_3O_4$ erhalten habe; dieselbe scheint aber

*) Journ. f. prakt. Chemie [2] 19 318.

nicht identisch mit der von uns dargestellten zu sein. Auch das von Schmidt und Bennewitz*) mit Hülfe von Chlorkalk dargestellte Product hat mit unserer Verbindung nichts zu thun.

Die Base bildet kleine violette Nädelchen, welche bei 250° schmelzen und in höherer Temperatur ein aus kleinen glänzenden rothen Nadeln bestehendes Sublimat geben. In Alkohol, Benzol, Chloroform ist die Verbindung sehr schwer löslich; bedeutend leichter löslich ist sie in Anilin. Aus heifsem Alkohol scheidet sie sich in violetten glänzenden Blättchen aus. Verdünnte Säuren lösen sie mit tiefrother Farbe unter Bildung von Salzen, welche durch viel Wasser zerlegt werden.

1. 0,1968 g lieferten **) 0,4866 CO_2 und 0,0765 H_2O.
2. 0,1773 g „ 0,4403 „ „ 0,0674 „
3. 0,2126 g „ 22,8 cbcm Stickstoff bei 10,5° und 756 mm Druck.
4. 0,1917 g lieferten 21 cbcm Stickstoff bei 11° und 752 mm Druck.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{12}H_9N_2O_2$, welche natürlich verdoppelt werden mufs.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4O_4$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	67,60	67,43	67,75	—	—
H	4,22	4,31	4,22	—	—
N	13,14	—	—	12,74	12,92.

Die Reaction würde dann zwischen 4 Mol. Amidophenol verlaufen sein, denen 10 At. Wasserstoff entzogen werden. Einfacher erscheint die Reaction, wenn dem Oxydationsproduct die Formel $C_{12}H_8N_2O_2$ zukommt, welche 67,92 C, 3,77 H und

*) Journ. f. prakt. Chemie [2] 8, 1.

**) Die Substanz wurde mit gepulvertem Kupferoxyd im Glasröhrchen gemischt. In derselben Weise sind die übrigen Verbindungen analysirt worden.

13,2 N verlangt. 2 Mol. des Amidophenols hätten sich dann unter Austritt von 6 At. Wasserstoff zu der Base condensirt.

Um eine sichere Wasserstoffbestimmung zu erlangen, wurde noch eine Verbrennung im Platinschiffchen ausgeführt und dabei 67,73 C und 4,05 H gefunden, so dafs allerdings die zweite Formel zulässig erscheint. Wir halten aber doch die Formel $C_{24}H_{18}N_4O_4$ für die richtigere (vergl. auch die allgemeinen Bemerkungen).

Von verdünnten Alkalien wird die Base in der Kälte nicht angegriffen; beim Erwärmen tritt unter Entwicklung von *Ammoniak* Lösung ein, mit wässerigen Alkalien langsam, mit alkoholischen rasch. Aus der alkalischen Lösung kann mit Aether *o-Amidophenol* ausgezogen werden, während saure Körper in Lösung bleiben.

Weniger energisch wirkt Barytwasser; es entsteht neben Amidophenol ein hoch schmelzender basischer Körper, aber in so geringer Menge, dafs wir auf eine Untersuchung verzichten mufsten.

Salze der Base $C_{12}H_9N_2O_2$. — Die Base ist, die Formel $C_{12}H_9N_2O_2$ zu Grunde gelegt, einsäurig*). Die Salze sind leicht darstellbar; sie zeichnen sich durch grünlichen, metallischen Glanz aus, sind in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Bei Gegenwart von viel Wasser zerfallen sie in Base und freie Säure und lassen sich aus Wasser nur bei Gegenwart von freier Säure umkrystallisiren.

Das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_9N_2O_2 . HCl$, bildet cantharidengrüne, verzweigte Nadeln.

0,4212 g gaben 0,2498 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2Cl$	Gefunden
HCl	14,58	15,08.

---

*) Der Einfachheit wegen verdoppeln wir die Formel nicht.

Das Chlorhydrat bildet mit Metallchloriden charakteristische Doppelsalze.

Das *Platindoppelsalz* bildet breite, braunrothe, in heifsem Wasser lösliche Nadeln.

1. 0,1649 g gaben mit Kalk geglüht 0,1670 AgCl.
2. 0,1466 g bei 100° getrocknet gaben 0,0302 Pt.

	Berechnet für $(C_{12}H_9N_2O_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Cl	25,41	25,05	—
Pt	23,29	—	21,63.

Der Chlorgehalt stimmt demnach für die Formel, der Platingehalt ist zu gering. Wir haben nun noch eine ganze Anzahl von Analysen ausgeführt, niemals aber, selbst bei mehrfach umkrystallisirter Substanz, über 21,75 pC. Pt erhalten und können uns die Differenz nicht erklären.

Das *Quecksilberchlorid-* und das *Zinkchloriddoppelsalz* sind braun, krystallinisch, das *Zinnchloriddoppelsalz* bildet grüne kleine Krystallnadeln.

Zinnchlorür wirkt reducirend auf das Chlorhydrat ein; es bildet sich ein farbloses Zinnchlorürdoppelsalz, welches durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das salzsaure Salz einer farblosen Base giebt, die sich aber an der Luft rasch oxydirt und in die erste Base zurückverwandelt.

Das *Sulfat* bildet ein grünes krystallinisches Pulver.

0,4713 g gaben 0,3606 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_2O_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	31,51	32,21.

Das *Oxalat* bildet grüne, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, das *Pikrat* stahlblaue, grün reflectirende Nadeln, welche bei 235 bis 236° unter Zersetzung schmelzen.

Acetyl- und Benzoylverbindung der Base.

Die *Acetylverbindung* entsteht beim Kochen der [illegible] mit Essigsäureanhydrid; sie scheidet sich in braunen Krystall-

nadeln aus und kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden. Gelbe oder bräunliche Nadeln und Blättchen, welche bei 285° schmelzen, in Alkohol wenig löslich, leichter in Eisessig und in Benzol.

1. 0,1906 g gaben 0,4566 CO_2 und 0,0761 H_2O.
2. 0,1528 g „ 0,3690 „ „ 0,0624 „
3. 0,2449 g „ 23 cbcm Stickstoff bei 8° und 736 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_8N_2O_3 . C_2H_3O$	Gefunden 1.	2.	3.
C	65,88	65,33	65,86	—
H	4,31	4,44	4,53	—
N	10,98	—	—	10,98.

Die *Benzoylverbindung* entsteht beim Erhitzen der Base mit Benzoësäureanhydrid auf 150°. Nach dem Auswaschen mit Alkohol krystallisirt man aus heifser Essigsäure. Kleine gelbliche Krystallnadeln, in heifser Essigsäure und in Benzol löslich. Schmelzp. 264,5°.

0,2069 g Substanz gaben 0,5444 CO_2 und 0,0837 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_8N_2O_3 . C_7H_5O$	Gefunden
C	71,92	71,76
H	4,10	4,49.

Kali- oder Natronlauge wirken auch beim Kochen nur langsam auf die *Acetyl-* und *Benzoylverbindung* ein; alkoholisches Kali löst dieselben beim Erwärmen leicht auf, ohne dafs Zersetzung eintritt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali findet Ammoniakentwicklung statt und auf Zusatz von Säure scheidet sich nichts aus.

Verhalten der Acetylverbindung gegen Oxydationsmittel.

Die Acetylverbindung wird von Chromsäure in Essigsäurelösung heftig angegriffen; die Oxydation scheint eine vollständige zu sein, die Flüssigkeit bleibt nach dem Verdünnen mit Wasser klar und giebt an Aether nichts Charakteristisches ab. Setzt man eine wässerige Lösung von Chrom-

säure zu der Lösung der Base in Eisessig und erhitzt, so findet nur geringe Einwirkung statt, beim Verdünnen mit Wasser fällt die Acetylverbindung unverändert aus, besitzt jetzt aber eine schön gelbrothe Farbe.

Salpetersäure wirkt ebenfalls heftig ein, doch gelingt es bei vorsichtiger Oxydation, ein charakteristisches Product zu erhalten. Man suspendirt die Acetylverbindung in kleinen Mengen in Eisessig, setzt einige Tropfen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. zu und erwärmt.

Die Acetylverbindung löst sich zunächst mit tief brauner Farbe auf, die aber bald in ein helles Braunroth übergeht; jetzt läfst man erkalten, wobei sich das Reactionsproduct in prachtvoll goldglänzenden Blättchen abscheidet, welche durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 275 bis 280°, doch tritt schon bei 265° Schwärzung ein; in Eisessig und in Alkohol ist die Verbindung leichter löslich als die Acetylverbindung. Als weiteres Oxydationsproduct liefs sich in der sauren Flüssigkeit Oxalsäure in reichlicher Menge nachweisen.

1. 0,3375 g gaben 0,7066 CO_2 und 0,1061 H_2O.

2. 0,2135 g gaben 0,4469 CO_2 und 0,0669 H_2O.

3. 0,2008 g gaben 24,4 cbcm Stickstoff bei 16° und 751 mm Druck.

C	57,09	57,08	—
H	3,49	3,48	—
N	—	—	13,99.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{24}H_{15}N_5O_8$, welche 57,48 pC. C, 2,99 pC. H und 13,99 pC. N verlangt; auf die halbirte Formel läfst sich diese Verbindung nicht mehr beziehen. Danach scheint die Einwirkung in der Weise verlaufen zu sein, dafs die beiden Acetyle der Verbindung $C_{24}H_{16}N_4O_4(C_2H_3O)_2$ sich zu Oxalsäure oxydiren und durch 2 At. Sauerstoff ersetzt werden, während gleichzeitig eine Nitrogruppe an Stelle von Wasserstoff tritt. Die Verbindung

kann also durch die Formel $C_{24}H_{16}(NO_2)N_4O_6$ ausgedrückt werden; ihr Verhalten beweist, dafs sie als ein Chinon aufzufassen ist.

Zinn und Salzsäure wirken kräftig reducirend ein, man erhält ein körniges weifses Zinndoppelsalz; nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff tritt rasch Braunfärbung ein.

Von Alkalien wird das Oxydationsproduct beim Erwärmen mit violetter Farbe gelöst; die Lösung enthält ein Kaliumsalz, welches sich auf Zusatz von Alkohol in kleinen gelbrothen Nädelchen abscheidet. Verdünntes alkoholisches Kali löst das Oxydationsproduct beim Erwärmen auf. Salzsäure scheidet aus dieser Lösung einen in glänzenden braunrothen Blättern krystallisirenden Körper, wahrscheinlich ein *Oxyderivat*, ab.

Mit Anilin giebt das Oxydationsproduct eine charakteristische Verbindung, welche aus Eisessig in dunkelblauen, bei 229° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Man erhält sie durch Erhitzen mit Anilin und Alkohol auf 100°, doch mufs ein gröfserer Ueberschufs von Anilin vermieden werden.

Die Analyse ergab 13,19 pC. Stickstoff, woraus folgern würde, dafs die Verbindung nicht durch einfachen Eintritt von NHC_6H_5 an Stelle von H entstanden sein kann. Ein Körper von der Formel $C_{24}H_{14}N_5O_8(NHC_6H_5)$ würde 14,18 pC. N enthalten. Wahrscheinlich findet gleichzeitig Eintritt von OH statt, wie dieses schon bei einzelnen Chinonderivaten beobachtet worden ist. Für eine Verbindung, welche neben $NH.C_6H_5$ noch 2 OH-Gruppen enthält, berechnen sich 13,46 pC. N.

Die *Benzoylverbindung* wird unter den oben angegebenen Bedingungen von Salpetersäure nicht oxydirt, sie fällt auf Zusatz von Wasser unverändert aus, wovon wir uns durch Vergleich der Eigenschaften und Analyse überzeugt haben.

	Berechnet	Gefunden
C	71,92	71,26
H	4,10	4,37.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base.

Wir haben uns mit dieser Reaction in der Hoffnung beschäftigt, das Vorhandensein von NH-Gruppen in der Base nachweisen zu können. Dieselbe verläuft aber complicirt; es treten 2 NO allerdings an Stelle von 2 H in die Verbindung $C_{24}H_{18}N_4O_4$ ein, gleichzeitig werden aber weitere vier Wasserstoffatome fortgenommen und man erhält eine Verbindung $C_{24}H_{10}N_4O_4(NO)_2$.

Eine Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Salzsäure wird allmählich mit einer schwach angesäuerten Lösung von Natriumnitrit versetzt und die sich ausscheidende Verbindung durch Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig gereinigt. Sie bildet kleine rothe, bei 290° noch nicht schmelzende Nadeln; von Alkalien wird sie zersetzt, Salpetersäure oxydirt sie in essigsaurer Lösung zu einem bei 260° schmelzenden, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper.

1. 0,2552 g gaben 0,5625 CO_2 und 0,0545 H_2O.
2. 0,4178 g gaben 0,9211 CO_2 und 0,0878 H_2O.
3. 0,1890 g gaben 28,6 cbcm Stickstoff bei 9,5° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_5N_2O_2NO$	Gefunden 1.	2.	3.
C	60,25	60,12	60,12	—
H	2,09	2,37	2,33	—
N	17,57	—	—	17,91.

Die Bildung dieser Verbindung läfst sich durch die Gleichung:

$$C_{12}H_9N_2O_2 + 4\,HNO_2 = C_{12}H_5N_2O_2.NO + 4\,H_2O + 3\,NO$$

ausdrücken, wir müssen es aber unentschieden lassen, ob eine wirkliche Nitrosoverbindung vorliegt.

2) Einwirkung von Benzochinon auf o-Amidophenylmethyläther und Acetyl-o-Amidophenol.

Um zu entscheiden, welche Wasserstoffatome des *o-Amidophenols* durch Benzochinon fortgenommen werden und einen

Einblick in die Constitution der Base zu gewinnen, haben wir Chinon auf *o-Amidophenylmethyläther*, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\NH_2\end{cases}$, und auf *Acetyl-o-Amidophenol*, $C_6H_4\begin{cases}OH\\NH.C_2H_3O\end{cases}$, einwirken lassen.

Der *Methyläther* — erhalten durch Reduction des o-Nitrophenylmethyläthers mit Zinn und Salzsäure — reagirt mit dem Chinon genau in derselben Weise wie *Anilin* und *p-Amidophenol* :

$$\underset{\text{Benzochinon}}{3\,C_6H_4O_2} + \underset{\text{o-Amidophenylmethyläther}}{2\,C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\NH_2\end{cases}}$$

$$= C_6H_2(C_6H_4.NH_2OCH_3)_2O_2 + \underset{\text{Hydrochinon.}}{2\,C_6H_4(OH)_2}$$

Das Substitutionsproduct scheidet sich in Form eines krystallinischen Niederschlags aus, welcher aus Eisessig und Benzol umkrystallisirt werden kann. Es bildet rothviolette Nadeln, welche bei 230° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Es besitzt weder saure noch basische Eigenschaften.

1. 0,2006 g gaben 0,4986 CO_2 und 0,0962 H_2O.
2. 0,2341 g gaben 15,9 cbcm Stickstoff bei 9° und 737 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	68,57	67,78	—
H	5,14	5,32	—
N	8,00	—	7,92.

Auf das *Acetylderivat* des *o-Amidophenols* *) wirkt Benzochinon in keiner Weise ein; weder ein Substitutions-

*) Nach Morse (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 232) soll sich Acetylamidophenol bei der Behandlung von o-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig bilden. Es ist uns nicht gelungen, auf diese Weise die betreffende Verbindung darzustellen, das Nitrophenol wurde reducirt, ohne dafs die Acetylverbindung entstand. (Siehe unten.) Dagegen erhält man das Acetylderivat sehr leicht beim

product des letzteren, noch ein Oxydationsproduct des ersteren konnte erhalten werden.

Bei der Bildung des basischen Körpers sind demnach sowohl die OH-Gruppe als auch die NH_2-Gruppe betheiligt; ist in der letzteren auch nur 1 At. H ersetzt, so findet keine Oxydation mehr statt und die Verbindung reagirt dann überhaupt nicht mehr mit Chinonen.

3) Benzochinon und p-Amidophenol.

p-Amidophenol verhält sich dem Chinon gegenüber wie die gewöhnlichen primären Amine, zwei Wasserstoffatome des Benzochinons werden durch zwei einwerthige Amidophenolreste ersetzt:

$$3\,C_6H_4O_2 + 2\,NH_2 . C_6H_4(OH)$$
$$= C_6H_2(NH_2 . C_6H_3 . OH)_2O_2 + 2\,C_6H_4(OH)_2.$$

Die Reaction geht am besten in schwach saurer heifser wässeriger Lösung vor sich und verwendet man daher von vornherein *salzsaures p-Amidophenol.* Der sich beim Erkalten der Flüssigkeit ausscheidende krystallinische Niederschlag wird mit heifsem Alkohol ausgewaschen, in heifsem Alkohol suspendirt, durch etwas Natronlauge in Lösung gebracht, filtrirt und mit Essigsäure angesäuert. Die Verbindung scheidet sich sofort in violettbraunen glänzenden Blättchen aus, welche in den

---

Erwärmen von o-Amidophenol mit Essigsäureanhydrid; sobald vollständige Lösung eingetreten ist, verdünnt man mit Essigsäure und fällt mit Wasser aus.

Die Angaben von Morse haben uns dann noch veranlafst, das o-Amidophenol auf sein Verhalten gegen Essigsäure zu untersuchen. Bei Versuchen im Kleinen erhielten wir nach längerem Kochen einen rothen basischen Körper, dessen salzsaures Salz in schönen blauen Nadeln krystallisirte. Später haben wir die Verbindung nicht wieder erhalten können, es bildete sich bei längerem Kochen nur Acetylamidophenol, doch nicht in glatter Reaction.

gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind und bei 290° noch nicht schmelzen. Im Uebrigen zeigt dieselbe das Verhalten eines Phenols; sie ist in verdünntem Alkali leicht löslich.

1. 0,2852 g gaben 0,5661 CO_2 und 0,1296 H_2O.
2. 0,2856 g gaben 0,6969 CO_2 und 0,1296 H_2O.
3. 0,3025 g gaben 20,8 cbcm Stickstoff bei 9° und 752,5 mm Druck.
4. 0,2209 g gaben 15,9 cbcm Stickstoff bei 10° und 757,5 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	67,08	65,64	66,54	—	—
H	4,34	4,93	5,04	—	—
N	8,69	—	—	8,18	8,59.

Ueber die Natur der Verbindung kann kein Zweifel herrschen und haben wir deshalb eine weitere Untersuchung unterlassen.

4) Benzochinon und Amidokresole.

Gemäfs dem verschiedenen Verhalten des *o- und p-Amidophenols* gegenüber dem Benzochinon war zu erwarten, dafs alle *Amidophenole*, in welchen OH und NH_2 in der Orthostellung sich befinden, in ähnlicher Weise reagirten wie *o-Amidophenol*, während die isomeren *Meta- und Paraderivate* sich dem *p-Amidophenol* gleich verhalten würden.

Um diese naheliegenden Schlufsfolgerungen zu prüfen, haben wir die verschiedenen *Amidokresole* dargestellt und diese auf ihr Verhalten gegen Benzochinon geprüft. Als Ausgangspunkt diente *flüssiges käufliches Kresol*, aus flüssigem Toluidin bereitet, sowie *reines o- und p-Kresol*; die Darstellung der Nitroderivate geschah nach den Angaben von A. W. Hofmann und W. v. Miller*), die Reduction mit Zinn und Salzsäure.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 567.

Aus dem flüssigen Kresol erhält man ein bei 230 bis 235° siedendes flüssiges Nitrokresol, in welchem die genannten Chemiker OH und NH_2 in der Parastellung annahmen. Mit Chinon giebt die aus diesem Nitroderivat dargestellte Amidoverbindung einen schwarzen, kaum krystallinischen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslichen Körper. Derselbe ist keine Base, sondern zeigt das Verhalten eines Phenols; er löst sich in Alkali und dürfte somit dem p-Amidophenolderivat entsprechen.

Im Uebrigen bietet der Körper aber so wenig Charakteristisches, dafs wir auf eine weitere Untersuchung Verzicht geleistet haben.

Das *p-Kresol* giebt beim Nitriren ein bei 33° schmelzendes Nitrokresol, welches identisch zu sein scheint mit dem aus *Nitro-p-Acettoluid* darstellbaren; es müfste somit OH und NO_2 in der Orthostellung enthalten, eine Annahme, welche auch Hofmann und v. Miller machen. Nach den oben ausgeführten Voraussetzungen hätte aus dem Amidoderivat also eine Base entstehen müssen; der Versuch hat das Gegentheil ergeben; wir erhielten einen schwarzen, in Alkali löslichen Körper. Derselbe war auch in Alkohol löslich, liefs sich aber nicht umkrystallisiren.

Eine Stickstoffbestimmung stimmt für die Formel :

$$C_6H_3O_2[NHC_6H_3(OH)CH_3],$$

welche 6,11 pC. verlangt, während gefunden wurden 5,93 pC. (0,2444 g gaben 12,2 cbcm N bei 12° und 760,5 mm Druck).

Die Verbindung entspricht somit nicht ganz der aus p-Amidophenol erhaltenen, entsteht aber auch durch Substitution von Wasserstoff des Benzochinons und die Orthostellung dürfte demnach nicht unbedingt die Bildung einer Base veranlassen.

Aus dem *o-Kresol* haben wir endlich das bei 69° schmelzende *Nitrokresol* dargestellt; in diesem mufs man ebenfalls OH und NO_2 in der Orthostellung annehmen und das Amido-

derivat liefert mit Chinon in der That eine Base, welche als ein Homologes der oben beschriebenen Amidophenolbase erscheint.

Die *Kresolbase* scheidet sich als rother krystallinischer Niederschlag ab; sie ist in Alkohol fast unlöslich und schmilzt bei 283 bis 285°. Durch Lösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak wurde sie gereinigt.

0,2063 g gaben im offenen Rohr verbrannt 0,5249 CO_2 und 0,1004 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	69,71	69,63
H	5,38	5,40.

Das *Chlorhydrat* der Base bildet grüne Nädelchen; das *Platindoppelsalz* ein braunes krystallinisches Pulver.

Die *Acetylverbindung* ist leicht darzustellen, sie krystallisirt aus Eisessig in rothgelben Nädelchen.

0,1358 g im offenen Rohr verbrannt gaben 0,3249 CO_2 und 0,0652 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2 . C_2H_2O$	Gefunden
C	67,84	65,25
H	5,3	5,33.

Die Differenz im Kohlenstoffgehalt erklärt sich wohl durch unvollständige Verbrennung; alle diese Verbindungen verbrennen schwer im offenen Rohr, doch wurde diese Methode der besseren Wasserstoffbestimmung wegen gewählt.

Das Amidoderivat des o-Kresols, welches OH und NO_2 in der Orthostellung enthält, stimmt also in seinem Verhalten mit dem o-Amidophenol überein, nicht aber das Amidoderivat des p-Kresols, welches die beiden Reste in derselben Stellung enthält. Einen Grund für dieses abweichende Verhalten vermögen wir nicht anzugeben; jedenfalls bedarf es aber weiterer Untersuchungen, ehe allgemeine Schlüsse gemacht werden können. Das dritte Amidoderivat, welches sich ebenfalls

vom o-Kresol ableitet, stimmt, wie es scheint, ganz mit dem p-Amidophenol überein und dürfte wohl thatsächlich OH und NH_2 in der Parastellung enthalten.

5) Benzochinon und Amidothymol.

Es schien uns von Interesse noch ein Amidophenol, welches sicher OH und NH_2 in der Parastellung enthält, der Einwirkung von Chinon zu unterziehen. Wir haben dazu das aus Nitrosothymol leicht darstellbare Amidothymol gewählt. Dasselbe giebt indessen mit Benzochinon keine Verbindung, sondern wird glatt zu *Thymochinon* oxydirt, welches leicht rein dargestellt werden konnte und zum Ueberflufs noch in das Hydrochinon übergeführt wurde.

6) Benzochinon und Amido-β-naphtol.

Im Amido-β-naphtol, welches sich leicht aus dem käuflichen Orange II darstellen läfst, werden OH und NH_2 in benachbarter Stellung angenommen. In seinem Verhalten Benzochinon gegenüber weicht es aber von o-Amidophenol ab. In salzsaurer Lösung entsteht mit Chinon ein Körper, welcher aus Alkohol in braunen Körnern erhalten werden kann, die in Alkali löslich sind. Er schmilzt bei 245° und giebt ein aus rothen, grün reflectirenden Nadeln bestehendes Sublimat, welches bei 288° schmilzt.

Das Verhalten gegen Alkali dürfte dafür sprechen, dafs das Amidonaphtol eingetreten ist in das Benzochinon.

Wendet man freies *Amido-β-naphtol* an und läfst Chinon in alkoholischer Lösung darauf einwirken, so erhält man einen indifferenten Körper; eine basische Verbindung war nicht nachzuweisen.

Beide Körper dürften vorläufig kein Interesse beanspruchen und sind nicht weiter untersucht worden.

Schlufsbemerkungen.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dafs verschiedene Amidophenole — wahrscheinlich alle diejenigen, welche OH und NH_2 in der Meta- und Parastellung enthalten — auf Chinone in derselben Weise wirken, wie die primären Amine, vorausgesetzt, dafs sie nicht, wie das Amidothymol, direct zu Chinon oxydirt werden. Die entstehenden Verbindungen besitzen nicht mehr die basischen Eigenschaften der Amidophenole; sie zeigen das Verhalten von Phenolen.

Amidophenole, welche OH und NH_2 in der Orthostellung enthalten, reagiren mit verschiedenen Chinonen nicht in gleicher Weise; das Benzochinon und die demselben nahestehenden Chinone, wie Toluchinon und Thymochinon, oxydiren derartige Amidophenole — o-Amidophenol, 1 : 2 : 3 Amidokresol — zu gut charakterisirten Basen, während α- und β-Naphtochinon eine derartige Oxydation nicht herbeiführen. Fraglich bleibt, im Hinblick auf das Verhalten des einen Amidokresols (1 : 3 : 4) und des Amido-β-naphtols, ob alle 1 : 2 Amidophenole in Basen übergeführt werden können.

Die Constitution der so entstehenden Basen ist noch nicht aufgeklärt worden; die Versuche mit dem Methyl- und Acetylderivat des α-Amidophenols zeigen jedoch, dafs bei der Bildung der Base sowohl die OH-Gruppe als auch die NH_2-Gruppe betheiligt ist; ob aber alle ausgetretenen H-Atome von diesen Gruppen herrühren, läfst sich nicht entscheiden; wahrscheinlich treten auch Wasserstoffatome der Phenylene aus und die Basen werden Derivate höherer Kohlenwasserstoffe sein.

Um bezüglich dieses letzteren Punktes einige Aufklärung zu gewinnen, haben wir die Base mit Zinkstaub destillirt; wir erhielten ein öliges, etwas feste Substanz enthaltendes Destillat von deutlichem Chinolingeruch, doch gelang es bei der ge-

ringen Ausbeute nicht, sicher charakterisirte Verbindungen in demselben nachzuweisen.

Was die Formel und die Moleculargröfse der aus dem o-Amidophenol dargestellten Base angeht, so mufs dieselbe durch die Formel $C_{24}H_{18}N_4O_4$ ausgedrückt werden und nicht durch die einfachere $C_{12}H_8N_2O_2$. Die Analysen der Acetyl- und Benzoylverbindung stimmen besser für die erstere Formel und die Zusammensetzung des Nitrooxydationsproducts aus der Acetylverbindung zeigt, dafs eine Verbindung mit 24 At. C vorliegt.

Die Base ist dann zweisäurig und dürfte mindestens noch zwei Imidgruppen enthalten und diese könnten auch Veranlassung zur Bildung des Acetylderivats geben; es ist aber auch möglich, dafs noch zwei Hydroxyle vorhanden sind und dafs diese das Acetyl aufnehmen; es spricht für diese Auffassung das Verhalten der Acetylverbindung bei der Oxydation: Ohne dafs Stickstoff austritt, werden die Acetyle eliminirt und ein chinonartiger Körper entsteht, was kaum möglich sein dürfte, wenn die beiden C_2H_3O mit Stickstoff verbunden wären.

Gehen sämmtliche Amidogruppen, welche in den vier in Wirkung tretenden Moleculen Amidophenol enthalten sind, in Imidgruppen über und bleiben zwei OH intact, so würden 4 At. Wasserstoff, da im Ganzen 10 At. Wasserstoff austreten, aus den Phenylenen genommen werden und dadurch möglicherweise eine Kohlenstoffbindung zwischen je zwei derselben hervorgerufen werden.

Hervorgehoben mufs endlich werden, dafs die Stickstoffatome nicht gleiche Functionen zu haben scheinen, da die Base beim Behandeln mit Alkali neben Amidophenol auch Ammoniak liefert; doch genügen alle diese Beobachtungen nicht, um mit einiger Sicherheit eine Constitutionsformel aufstellen zu können.

III. Ueber die Kohlensäureäther zweiwerthiger Alkohole und Phenole;

von *M. Wallach.*

Die nachfolgende kleine Arbeit ist durch einige Versuche über die Einwirkung von Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther auf Benzaldehyd, über welche ich bereits Mittheilung gemacht habe*), veranlafst worden.

Ich hoffte auf diesem Wege den Aether der Benzoylcarbonsäure zu bekommen, erhielt aber den *neutralen Kohlensäureäther* des *Isohydrobenzoïns.* Die Bildung desselben mufs, wie ich schon ausgeführt habe, auf der Bildung der Natriumverbindung des Isohydrobenzoïns und der Bildung eines complexen Kohlensäureäthers beruhen, entsprechend den folgenden Gleichungen :

$$2\,C_6H_5COH + Na_2 = (C_6H_5\overset{|}{C}HONa)_2$$

Benzaldehyd; Isohydrobenzoïnnatrium;

$$(C_6H_5\overset{|}{C}HONa)_2 + 2\,ClCOOC_2H_5$$

$$= (C_6H_5\overset{|}{C}HO.COOC_2H_5)_2 + 2\,NaCl$$

Complexer Kohlensäureäther;

$$(C_6H_5\overset{|}{C}HOCOOC_2H_5)_2 = (C_6H_5\overset{|}{C}HO)_2CO + CO_2 + (C_2H_5)_2O$$

Isohydrobenzoïncarbonat;

$$\text{oder} = (C_6H_5\overset{|}{C}HO)_2CO + CO(OC_2H_5)_2$$

Aethylcarbonat.

Auffallend erscheint, dafs auf diesem Wege nur das *Isohydrobenzoïncarbonat* erhalten wird, während sonst aus dem Benzaldehyd neben dem Isohydrobenzoïn stets Hydrobenzoïn entsteht. Es erklärt sich dieses daraus, dafs das Hydrobenzoïncarbonat viel schwieriger entsteht, als das isomere Derivat,

---

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] **25**, 262.

das Hydrobenzoïn also wahrscheinlich unverändert in den in reichlicher Menge entstehenden öligen Nebenproducten geblieben ist.

Um die Reaction ganz sicher aufzuklären schien es mir geboten, zunächst die Einwirkung von Natriumamalgam auf einige Aldehyde in ätherischer Lösung zu studiren, um zu sehen, ob thatsächlich die Natriumverbindungen zweiwerthiger Alkohole entstehen und dann zu versuchen, von zweiwerthigen Alkoholen oder Phenolen aus die angenommenen complicirten Aether darzustellen und auf ihre Zersetzungsproducte zu untersuchen.

In Bezug auf die erstere Aufgabe habe ich Cuminaldehyd, Anisaldehyd und Acetaldehyd der Einwirkung von Natriumamalgam mit und ohne Chlorkohlensäureäther unterzogen; bezüglich der zweiten habe ich entschieden zweiwerthige Alkohole und Phenole in Anwendung gebracht.

Cuminaldehyd und *Anisaldehyd* werden in absolut ätherischer Lösung in die Natriumverbindung des Hydrocuminoïns und des Hydroanisoïns übergeführt; die Ausbeute ist aber eine sehr geringe und die Reindarstellung der Alkohole schwierig. Zusatz von Chlorkohlensäureäther während der Einwirkung des Amalgams ändert an diesen Verhältnissen nichts; ein Carbonat der betreffenden Alkohole entsteht nicht.

Das *Hydrocuminoïn* schmolz bei 134 bis 135° und gab bei der Analyse 80,13 C und 9,22 H, während sich 80,53 C und 8,72 H berechnen.

Das *Hydroanisoïn* schmolz bei 170 bis 172°, übereinstimmend mit den Angaben von Samosadsky*), während Rossel der Schmelzpunkt zu 168° angiebt.

Bei den Versuchen mit *Acetaldehyd* wurde nach der Einwirkung des Natriumamalgams auf die ätherische Lösung

---

*) Zeitschr. f. Chem. 1867, 678 und 1868, 643.

sofort Chlorkohlensäureäther zugesetzt und längere Zeit damit digerirt. Hierbei tritt Kohlensäure auf, während Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam keine Kohlensäure giebt. Das Reactionsproduct war ein farbloses Oel, aus dem durch Destilliren im luftleeren Raum bei 100° eine beträchtliche Menge von Kohlensäureäthyläther (Siedepunkt 125 bis 130°) abgeschieden werden konnte. Der Rest ging im Vacuum erst über 200° über und gab bei der Analyse 56,35 C und 8,46 H.

Es dürfte hier schwerlich eine reine Verbindung vorliegen, wahrscheinlich hat man es mit einem Gemenge der Verbindungen: $\left.\begin{matrix} CH_3CHO \\ | \\ CH_3CHO \end{matrix}\right\}CO$; $\begin{matrix} CH_3-CHOCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3-CHOCO_2C_2H_5 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} CH_3CHOC_2H_5 \\ | \\ CH_3CHOC_2H_5 \end{matrix}$ zu thun; für das Vorhandensein des Kohlensäureäthers spricht, dafs beim Verseifen viel Kaliumcarbonat entsteht, für die Bildung eines Aethyläthers die bei anderen zweiwerthigen Alkoholen und Phenolen gemachten Beobachtungen. Durch fractionirte Destillation konnte eine Trennung nicht erzielt werden.

Die Versuche mit den aromatischen Aldehyden zeigen, dafs in der That zunächst ein zweiwerthiger Alkohol resp. die Natriumverbindung desselben entsteht. Demnach mufste es möglich sein, direct von den zweiwerthigen Alkoholen aus mit Hülfe von Chlorkohlensäureäther zu den Carbonaten derselben zu gelangen und es war weiter zu hoffen, durch Einhaltung richtiger Bedingungen den complicirten gemischten Kohlensäureäther zu erhalten.

Die betreffenden Versuche sind angestellt mit den beiden Hydrobenzoïnen und mit Aethylenalkohol, sie sind dann noch ausgedehnt worden auf einige zweiwerthige Phenole, auf Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und Orcin.

Isohydrobenzoïn und Chlorkohlensäureäther.

Wird Isohydrobenzoïn in ätherischer Lösung in der Wärme mit Natriumamalgam behandelt *), so scheidet sich bald ein weifser pulveriger Niederschlag, die Natriumverbindung des Isohydrobenzoïns ab, doch gelingt es auch bei überschüssigem Natriumamalgam nicht, alles Isohydrobenzoïn in die weifse Verbindung überzuführen **). Setzt man jetzt Chlorkohlensäureäther zu und erwärmt, so scheidet sich bald Chlornatrium ab und die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten in reichlicher Menge Krystalle von *Isohydrobenzoïncarbonat*, welche von wenig öliger Substanz durchtränkt sind. Ganz in derselben Weise verläuft die Reaction, wenn man an Stelle von Aether wasserfreies Benzol anwendet.

Der als Zwischenproduct angenommene Dikohlensäureäther konnte nicht nachgewiesen werden; wenn überhaupt vorhanden, so mufste er sich in den öligen Producten finden, diese gaben mit alkoholischem Kali Abscheidung von kohlen-

---

*) Metallisches Natrium kann nicht benutzt werden, da es sich sehr bald mit der Natriumverbindung überzieht und die Wirkung dann aufhört.

**) Bei der Darstellung dieser Natriumverbindung habe ich eine eigenthümliche Beobachtung gemacht. Auf dem Amalgam setzte sich fest anhaftend eine weifse krystallinische Masse ab, von welcher die pulverige Natriumverbindung leicht durch Abschlemmen getrennt werden kann; in Alkohol ist sie löslich und krystallisirt in grofsen glänzenden Prismen, welche bei 145° schmelzen; beim Umkrystallisiren wurden die Krystalle wieder erhalten, aber der Schmelzpunkt war jetzt auf 124 bis 125° gesunken, wo er constant blieb. Bei der Analyse ergaben diese Krystalle die Zusammensetzung des Isohydrobenzoïns, gegen Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid verhielten sie sich genau wie dieses. Bei längerem Kochen mit Wasser gingen sie in Lösung und nun krystallisirten die charakteristischen Nadeln von Isohydrobenzoïn heraus.

Es scheint hier somit eine andere Form des Isohydrobenzoïns vorzuliegen (?).

saurem Kali, enthalten aber auch Isohydrobenzoïncarbonat gelöst.

Die Versuche wurden dann so abgeändert, dafs nach der Bildung der Natriumverbindung jede Erwärmung vermieden wurde; die Abscheidung des Chlornatriums ging langsamer von statten, das Resultat war aber schliefslich dasselbe. Endlich wurde jedes Verdünnungsmittel weggelassen und die Natriumverbindung nach dem Abfiltriren mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther stehen gelassen; aber auch so wurde das Carbonat des Isohydrobenzoïns erhalten, der Dikohlensäureäther liefs sich nicht nachweisen, wohl aber trat bei diesen Reactionen freie Kohlensäure auf, welche aus dem letzteren herstammen mufste. Unter den eingehaltenen Bedingungen ist also der Dikohlensäureäther nicht beständig.

Mit dem *Isohydrobenzoïncarbonat* haben wir bei dieser Gelegenheit noch einige Versuche angestellt. Dasselbe ist ziemlich beständig, so wird es z. B. von Essigsäureanhydrid auch bei längerem Kochen nicht verändert; Phosphorpentachlorid zersetzt es beim Erwärmen; es entsteht das von Breuer und Zincke beschriebene α-Stilbenchlorid, welches bei 185 bis 186° schmolz. Durch andauerndes Kochen mit viel Wasser geht das Isohydrobenzoïncarbonat in Lösung, indem es sich verseift.

Hydrobenzoïn und Chlorkohlensäureäther.

Das *Hydrobenzoïn* wird in ätherischer Lösung von Natriumamalgam *nicht* in die Natriumverbindung übergeführt; man mufs eine Lösung in Benzol anwenden und andauernd mit dem Amalgam erhitzen. Nimmt die Abscheidung der Natriumverbindung nicht mehr zu, so setzt man Chlorkohlensäureäther zu und erhitzt weiter. Das abgeschiedene Chlornatrium wird dann durch Wasser in Lösung gebracht, die Benzolschicht abgehoben und verdunsten gelassen. Zuerst

scheidet sich unverändertes Hydrobenzoïn ab, dann folgen lange Nadeln des Carbonats, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Das *Hydrobenzoïncarbonat* bildet lange spiefsige Nadeln, es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt bei 126°. Durch alkoholisches Kali wird es sehr leicht verseift.

0,1195 g gaben 0,3289 CO_2 und 0,0573 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	75,00	75,06
H	5,00	5,32.

Versuche, einen Dikohlensäureäther herzustellen, sind nicht gemacht worden.

Aethylenalkohol und Chlorkohlensäureäther.

Die Natriumverbindung des Aethylenalkohols läfst sich mit Natriumamalgam nicht darstellen; ich habe dieselbe durch Einwirkung von metallischem Natrium auf den Alkohol bereiten müssen. Chlorkohlensäureäther wirkt auf dieselbe in ätherischer Lösung leicht ein; man setzt dann Wasser zu, hebt den Aether ab, verdunstet und destillirt. Zunächst geht unverändertes Aethylchlorcarbonat über, dann steigt das Thermometer und man erhält eine gröfsere Fraction zwischen 225 und 227°.

Dieselbe bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch; mit alkoholischem Kali entsteht reichlich Kaliumcarbonat.

0,1515 g gaben 0,2549 CO_2 und 0,0912 H_2O.

	Berechnet für $C_2H_4\begin{cases}OCO_2C_2H_5\\OCO_2C_2H_5\end{cases}$	Gefunden
C	46,60	45,88
H	6,79	6,68.

Hiernach würde in der That der gesuchte Aethylen-Dikohlensäureäthyläther vorliegen, wenn auch noch nicht ganz rein. Beim Kochen am umgekehrten Kühler tritt Zersetzung

ein; bei der nachherigen Destillation läfst sich eine bei 125 bis 130° siedende Fraction abscheiden, während der Rückstand erst gegen 260° übergeht.

Die niedrige Fraction ist Kohlensäureäthyläther.

0,1516 g gaben 0,2820 CO_2 und 0,1212 H_2O.

	Berechnet für $(C_2H_5)_2CO_3$	Gefunden
C	50,84	50,73
H	8,47	8,88.

Die höhere Fraction dürfte unreines Aethylencarbonat sein, sie giebt mit alkoholischem Kali kohlensaures Kali; bei Versuchen sie zu reinigen ging leider die ganze Menge verloren.

Die oben angeführte Analyse und das Auftreten des *Aethylcarbonats* beim Kochen der zuerst erhaltenen Verbindung zeigen aber wie die Reaction verlaufen ist:

$$C_2H_4\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + 2\,ClCO_2C_2H_5 = C_2H_4\begin{cases}OCO_2C_2H_5\\OCO_2C_2H_5\end{cases} + 2\,NaCl;$$

$$C_2H_4\begin{cases}OCO_2C_2H_5\\OCO_2C_2H_5\end{cases} = CO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + CO\begin{cases}O\\O\end{cases}C_2H_4;$$

also in derselben Weise, wie sie bei den Hydrobenzoïnen vorausgesetzt wird.

Zweiwerthige Phenole und Chlorkohlensäuräther.

Ueber diesen Gegenstand liegen bereits verschiedene Arbeiten vor, unter denen namentlich die von Bender*) Interesse verdient. Meine eigenen Beobachtungen weichen aber in mancher Hinsicht von denen Bender's nicht unwesentlich ab, was vielleicht in der verschiedenen Art des Verfahrens seinen Grund hat. Während Bender den Chlorkohlensäureäther auf ein Gemisch von gepulvertem Aetzkali mit den Phenolen hat einwirken lassen, habe ich reines

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 696.

Natriumphenylat angewendet und dieses bei Gegenwart von Alkohol oder Aether mit dem Chlorkohlensäureäther zusammengebracht.

Brenzcatechin. — Die Natriumverbindung desselben giebt mit Chlorkohlensäureäther in glatter Reaction den Kohlensäureäther des Brenzcatechins, wie dieses auch Bender gefunden hat. Ein Zwischenproduct konnte nicht aufgefunden werden, so dafs sich das Brenzcatechin genau so verhält, wie die Hydrobenzoïne.

Das Brenzcatechincarbonat, $C_6H_4\langle{}^{O}_{O}\rangle CO$, siedet unzersetzt bei 225 bis 230°, es schmilzt bei 118° und krystallisirt aus Alkohol und Benzol in schönen vierseitigen Prismen.

0,1685 g gaben 0,3779 CO_2 und 0,0460 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	61,76	61,16
H	2,94	3,03.

Ich habe versucht, dem Carbonat durch stärkeres Erhitzen 1 Mol. CO_2 zu entziehen, um zu einem Phenylenoxyd zu kommen, das Resultat war ein negatives.

Resorcin. — Nach Bender soll sich bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Resorcinkalium der Mono- und Diäthyläther des Resorcins bilden und alle Kohlensäure des angewandten Aethers frei werden. Nach meinen Beobachtungen entsteht in glatter Reaction bei Anwendung der Natriumverbindung sowohl in alkoholischer Lösung, als auch bei Gegenwart von Aether der *Resorcindikohlensäureäthyläther*, entsprechend der Gleichung :

$$C_6H_4\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + 2\,ClCO_2C_2H_5 = C_6H_4\begin{cases}OCO_2C_2H_5\\OCO_2C_2H_5\end{cases} + 2\,NaCl.$$

Der Aether bildet ein farbloses dickes Oel, in Alkohol und Aether leicht löslich; unter 200 bis 220 mm Druck siedet er bei 258 bis 260°, unter gewöhnlichem Druck bei 298 bis 302°.

1. 0,3000 g gaben 0,6346 CO_2 und 0,1588 H_2O.
2. 0,3012 „ „ 0,6350 „ „ 0,1578 „

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	56,69	57,69	57,49
H	5,51	5,88	5,82.

Das Plus im Kohlenstoff erklärt sich leicht; ein Theil des Aethers wird in der Siedehitze zersetzt und durch andauerndes Kochen läfst sich fast die ganze Menge zersetzen. Kohlensäure entweicht hierbei und der Siedepunkt sinkt auf 235 bis 240°.

Das so erhaltene Product wurde durch Destillation gereinigt und dann analysirt.

0,3706 g gaben 0,9284 CO_2 und 0,2555 H_2O = 68,32 pC. C und 7,66 pC. H.

Es ist dieses annähernd die Zusammensetzung eines *Monoäthylresorcins*, welches verlangt : 69,56 pC. C und 7,24 pC. H. Kohlensäure konnte in dem analysirten Oel nicht nachgewiesen werden. Die Zersetzung des Dikohlensäureäthers des Resorcins verläuft also in ganz anderer Weise, wie die des Brenzcatechinderivats.

Hydrochinon liefert, wie Bender gezeigt hat, mit Leichtigkeit den *Dikohlensäureäther* $C_6H_4\begin{cases}OCO_2C_2H_5\\OCO_2C_2H_5\end{cases}$. Derselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in schönen langen Nadeln, schmilzt bei 100° (Bender 101°) und destillirt fast unzersetzt bei 310°.

0,2312 g gaben 0,4826 CO_2 und 0,1225 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	56,69	56,92
H	5,51	5,88.

Beim Kochen am umgekehrten Kühler tritt Zersetzung ein, Kohlensäure entweicht und es bleibt schliefslich ein bei 245 bis 250° siedendes Oel. Dasselbe giebt mit alkoholischem Kali

noch etwas kohlensaures Kali, veränderte sich aber bei weiterem Kochen nicht.

0,2650 g gaben 0,6727 CO_2 und 0,2312 H_2O = 67,04 pC. C und 7,24 pC. H.

Diese Zahlen nähern sich den für den Monäthyläther des Hydrochinons berechneten: C = 69,56, H = 7,24 und wurde daher versucht, diese Verbindung aus dem Oel abzuscheiden. Bei längerem Stehen wurde dasselbe fest, doch gelang es nicht, durch Umkrystallisiren aus Alkohol eine einheitliche Substanz zu erhalten. Der Hauptsache nach ist aber gewifs die Zersetzung so verlaufen, wie bei dem isomeren Resorcinderivat.

Orcin. — Bender hat aus dem Orcin durch Destillation des zuerst erhaltenen Rohproducts — eines steifen Oeles — einen bei 195° schmelzenden Körper erhalten, welchen er für den *Orcinäther der Orthokohlensäure* $C(OH)_4$ hält und den er sich aus dem Dikohlensäureäther entstanden denkt.

Nach meinen Beobachtungen weicht das Orcin in seinem Verhalten nicht vom Resorcin und Hydrochinon ab. Man erhält zunächst den Dikohlensäureäthyläther $CH_3C_6H_3\begin{cases}OCO_2C_2H_5\\OCO_2C_2H_5\end{cases}$. Derselbe bildet ein dickes, bei 310 bis 312° fast ohne alle Zersetzung siedendes Oel.

0,3311 g gaben 0,7047 CO_2 und 0,1808 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	58,20	58,04
H	5,97	6,06.

Bei anhaltendem Kochen am umgekehrten Kühler tritt unter Entwicklung von Kohlensäure langsam Erniedrigung des Siedepunkts ein und man erhält ein von 260 bis 275° siedendes Oel, welches aber stets noch unveränderten Aether enthält. Es wurden zur Analyse Proben verwendet, welche bei 265 bis 266° (I.) und bei 273 bis 275° (II.) aufgefangen waren.

I. 0,2851 g gaben 0,6980 CO_2 und 0,2049 H_2O = 66,77 pC. C und 7,98 pC. H.

II. 0,2152 g gaben 0,5161 CO_2 und 0,1425 H_2O = 65,5 pC. C und 7,35 pC. H.

Das Monäthylorcin würde verlangen 71,05 C und 7,89 H.

Die Spaltung geht demnach augenscheinlich unter Bildung eines Monäthylorcins vor sich, erstreckt sich aber nicht auf die ganze Menge des Dikohlensäureäthers.

Das Brenzcatechin schliefst sich demnach in seinem Verhalten an die Hydrobenzoïne an, es giebt den neutralen Kohlensäureäther und keinen Dikohlensäureäther; die drei anderen zweiwerthigen Phenole dagegen geben grade diesen Aether; bei der Zersetzung desselben aber keine Carbonate, sondern Aethyläther.

Mittheilungen aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.

(Eingelaufen den 18. August 1884.)

Ueber Gasanalyse bei stark vermindertem Druck;

von *Lothar Meyer* und *Karl Seubert*.

(Hierzu Tafel I.)

Die Bunsen'sche Methode der Gasanalyse ist bei aller Schärfe von so grofser Einfachheit, dafs es kaum möglich erscheint, zweckmäfsige Aenderungen an derselben anzubringen. Bei Analysen kohlenstoffreicher Gase jedoch, wie sie im hiesigen Laboratorium in letzter Zeit wiederholt vorzunehmen waren, bringt der zur Abschwächung der Explosion erforderliche, oft sehr bedeutende Zusatz von Stickstoff in Form von atmosphärischer Luft einige Unbequemlichkeit mit sich und gefährdet überdies die Genauigkeit der Analyse, da

es schwierig ist, den Punkt zu treffen, bei welchem kein Stickstoff oxydirt, das brennbare Gas aber vollständig verbrannt wird.

Nun ist bekannt, dafs die Verbrennung entzündlicher Gasgemenge durch Verminderung des Druckes in ihrer Lebhaftigkeit sehr herabgesetzt wird, ja, dafs die Entzündlichkeit ganz aufgehoben werden kann. Schon Davy*) erwähnt, dafs Knallgas, durch Druckverminderung auf $^1/_{18}$ verdünnt, nicht mehr explodire. Die naheliegende Anwendung dieses Verhaltens für die Zwecke der Gasanalyse ist gleichwohl erst in den letzten Jahren versucht worden, hauptsächlich wohl deshalb so zögernd, weil man die Anwendung complicirterer Apparate scheute. 1869 indessen empfahl Herbert Mc Leod**), gelegentlich der Beschreibung eines Apparates zur Gasanalyse, das Gasgemenge behufs Abschwächung der Explosion durch Druckverminderung zu verdünnen. Eingehender behandelte J. W. Thomas***) 1879 diesen Gegenstand, indem er für eine Anzahl von brennbaren Gasgemischen die Druckgröfsen feststellte, bei welchen die Explosionen gefahrlos verlaufen, bez. eben noch Verpuffung stattfindet. Dabei bemerkte er, dafs die Verdünnung durch Herabsetzung des Druckes energischer abschwächend wirkte, als die entsprechende durch Zusatz eines indifferenten Gases, eine Beobachtung, welche in unserer Arbeit Bestätigung und Erweiterung findet.

Thomas giebt in seiner Abhandlung nur einige Analysen des Methans, doch hat er verschiedene andere Gase gleichfalls mit zufriedenstellendem Ergebnisse analysirt.

---

*) Philosoph. Transact. 1817.

) Journ. Chem. Soc. vol. **22 (1869), 320.

***) Journ. Chem. Soc. vol. **35** (1879), Transact. p. 213 : „On some points in the analysis of combustible gases and in the construction of apparatus.“

Die Leichtigkeit, mit welcher der im hiesigen Laboratorium von Dr. Paul Schoop*) bei seinen Arbeiten benutzte Apparat die Einstellung beliebiger Druckgröfsen zwischen 0 mm und Barometerdruck gestattet, legte uns den Gedanken nahe, denselben zur Gasanalyse durch Verpuffung bei stark vermindertem Druck an Stelle des Zusatzes indifferenter Gase anzuwenden. Es hat sich gezeigt, dafs die Methode leicht ausführbar ist und bei genügender Genauigkeit auch erhöhte Sicherheit und erhebliche Zeitersparnifs gewährt.

Als Apparat diente der von Schoop a. a. O. ausführlich beschriebene und abgebildete, an welchem jedoch einige als vereinfachend und zweckmäfsig erscheinende Abänderungen angebracht wurden. In die Quecksilberwanne W (siehe Tafel I) wurde statt des zur Bestimmung der Dampfdichten dienenden Rohres ein Eudiometer E und statt des a. a. O. mit DE bezeichneten ein Barometerrohr eingesetzt. An letzteres ist am oberen Ende ein Capillarrohr**) angeschmolzen, das dicht neben dem Barometerrohre herablaufend bis nahe auf den Boden der Wanne reicht; das geschlossene Barometer B des früheren Apparates wurde ganz entfernt. Unser Apparat erhielt so die auf Tafel I, Figur 1 abgebildete Gestalt.

In die mit dickem gufseisernem Boden versehene Quecksilberwanne W ist mittelst einer eingeschraubten Eisenfassung das Barometerrohr B und mittelst eines eingedrehten eisernen Zapfens das etwa 400 mm lange Eudiometerrohr E eingesetzt. Die Einrichtung des durch einen Bajonettverschlufs festgehaltenen und jederzeit wieder leicht zu lösenden Zapfens wurde in der Schoop'schen Abhandlung ausführlicher be-

---

*) Inaug.-Diss. Tübingen 1880; Wiedemann's Annalen 1881, **12**, 550.

**) Aehnlich dem von Herrn W. Hempel angewandten (s. dessen „Neue Methoden zur Analyse der Gase", Braunschweig 1880, S. 92 ff.).

sprochen und ist in Fig. 2 nochmals angedeutet. Die Rohre B und E communiciren, wenn eingesetzt, mit einer horizontalen Bohrung im Boden der Wanne, die aufserhalb der Wanne als eiserner Ansatz endigt, in welchen das Glasrohr g luftdicht eingekittet ist. Dasselbe biegt sich bald abwärts und reicht, die Platte des Tisches T durchsetzend, bis nahe zum Boden herab. Ein am unteren Ende von g befestigter, stark übersponnener Kautschukschlauch vermittelt die Verbindung mit dem Quecksilberbehälter Q, der in einem hölzernen Schlitten in den Laufleisten L vertical auf und ab bewegt werden kann. Durch Anziehen oder Nachlassen der über eine Rolle gehenden Schnur läfst sich die Stellung von Q zwischen L_1 und L_2 beliebig verändern.

Das mit Millimetertheilung versehene Barometerrohr ist mittelst seiner eisernen Fassung in dem Boden der Wanne festgeschraubt. Die Schraube wird, um vollkommen luftdichten Schlufs zu erzielen, zweckmäfsig mit einer dünnen Lage von Münchener Wachs überzogen.

Soll, wie dies meist der Fall ist, mit feuchten Gasen gearbeitet werden, so bringt man in das Barometer einige Tropfen Wasser, entweder vor dem Einschrauben des Rohres, oder auch nach dem Einsetzen desselben in den Boden der Wanne, in welchem Falle folgendermafsen verfahren wird.

Man entfernt das Eudiometer E und läfst durch Senken von Q das Quecksilber aus der Wanne abfliefsen, bis das Capillarrohr des Barometers nicht mehr eintaucht.

Schiebt man nun unter die untere Mündung des Capillarrohres ein passendes Gefäfs, etwa ein kleines Tiegelchen oder Glühschälchen, füllt dieses mit Wasser und setzt jetzt das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer wieder ein, so kann man durch Heben von Q die Luft aus dem Barometer austreiben und durch Senken Wasser wieder einziehen. Indem man Luft nachströmen läfst, zieht man das Wasser abwärts bis unter

eine etwa 10 cm über dem Boden der Wanne im Barometerrohre befindliche Bunte'sche Spitze S, neben der sich, wenn das Quecksilber wieder gehoben wird, ein Theil des Wassers ansammelt, während der Ueberschufs mit der Luft durch das jetzt wieder in das Quecksilber der Wanne tauchende Capillarrohr hinausgedrückt wird. Durch wiederholtes Heben und Senken von Q läfst sich die Luft so gut wie vollständig aus B verdrängen. Die Wände des Rohres bleiben dabei genügend benetzt, um die der jedesmaligen Beobachtungstemperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes zu liefern.

Die Füllung des in der Kuppe mit einem Wassertröpfchen befeuchteten Eudiometers geschieht nach dem üblichen Bunsen'schen Verfahren. Nachdem das mit Quecksilber gefüllte Rohr in den Boden der Wanne eingesetzt ist, vermindert man zunächst den Druck möglichst, um etwa am Glase haftende Luftbläschen loszulösen und durch Heben von Q nach oben zu treiben. Sollte sich an den Drähten des Eudiometers eine Luftblase zeigen, so wird dieselbe, nachdem das Quecksilber in Q mit dem Niveau der Wanne gleichgestellt worden, durch Ausheben und Umkehren des Rohres in gewohnter Weise entfernt.

Für die Benutzung des Apparates erschien es zunächst von Werth, festzustellen, bei welcher Verdünnung explosible Gasgemenge ohne Gefahr für das Instrument ohne weiteren Zusatz eines indifferenten Gases zur Verpuffung gebracht werden können. Deshalb wurde

die Entzündlichkeit einiger explosiven Gasgemenge bei vermindertem Druck

untersucht. Zur Erzeugung des Funkens diente ein kleiner Rühmkorff'scher Funkeninductor, in Verbindung mit einer Batterie von sechs Bunsen'schen Chromsäureelementen, oder

ein kleiner Apparat*), wie er gegenwärtig zum Anzünden von Gasflammen im Handel ist. Derselbe enthält ein Chromsäureelement, das durch Verschieben eines Knopfes in Wirksamkeit gesetzt wird. Nach Ersetzung des gewöhnlichen Aufsatzstückes durch ein solches mit zwei federnden Messingstreifen kann der Apparat sehr gut zur Erzeugung des Eudiometerfunkens dienen. Man klemmt die Eudiometerröhre zwischen die federnden Metallstreifen und führt dieselben in die Höhe, bis sie die Oesen der Platindrähte berühren, worauf durch Drehen des Knopfes der Funke zum Ueberspringen gebracht wird. Die Bedienung dieses kleinen Funkenzünders erfordert nur *eine* Hand, was in Verbindung mit seiner Beweglichkeit seine Anwendung sehr bequem macht. In den nachfolgenden Angaben bedeutet RK den Funken des Rühmkorff'schen Inductors, F denjenigen des kleinen Funkenzünders.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen wurde mit etwas mehr als der zur völligen Verbrennung erforderlichen Menge Sauerstoff in einem Mefsrohre nach der Luftkalibrirung gemischt und die Gemenge unter zunächst stark vermindertem, allmählich wachsendem Drucke auf ihre Entzündbarkeit geprüft, bis die Grenze derselben annähernd festgestellt war. Die Zahlen, welche den zur Explosion erforderlichen Druck bezeichnen, sind etwas veränderlich, da die Gröfse des Funkens in den einzelnen Versuchen keine absolut gleiche war. Sämmtliche Gasgemenge wurden in feuchtem Zustand, d. h. im benetzten Eudiometer verwendet**).

---

*) Clarke's Patent Nr. 2229 und 245.

**) In der oben (S. 88) citirten Abhandlung von Thomas finden sich einige Angaben über die Druckgröfsen, bei welchen die Explosion von Gemischen aus Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff und Sauerstoff ohne Gefahr für das Eudiometer bewirkt werden kann. Thomas giebt als zweckmäfsig an:

1) *Methan*, CH_4.

Das Gas wurde durch Erhitzen von Natriumacetat mit Natronkalk dargestellt.

Das Methan braucht zur vollständigen Verbrennung sein doppeltes Volumen Sauerstoff, entsprechend der Gleichung:

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O.$$

Die Mischung enthielt 1 CH_4 auf 2,297 Sauerstoff.

Nr. des Versuchs	Druck p in mm	Resultat
I.	48,0	RK *) ohne Wirkung
	63,0	„ „ „
	82,7	„ „ „
	106,1	„ „ „
	130,7	RK Verpuffung
II.	119,2	„ „
III.	114,4	ohne Wirkung
	122,0	Verpuffung
IV.	117,0	„
V.	116,6	RK nach öfterem Durchschlagen Verpuffung
VI.	140,0	F *) Verpuffung
VII.	130,0	F nach wiederholtem Durchschlagen Verpuffung.

Zur Analyse ist ein Druck von etwa 140 mm einzustellen, bei welchem die Entzündung auch schon bei kleinerem Funken eintritt.

---

für Knallgas 200 mm Druck.
„ $CH_4 + 2{,}5\ O_2$ 170 „ „
„ $C_2H_6 + 4\,O_2$ 120 „ „
„ $C_2H_4 + 3{,}5\,O_2$ 130 „ „
„ schwere Kohlenwasserstoffe 130 „ „

Als untere Entzündungsgrenze für $CH_4 + 2\,O_2$ fand er 130 mm Druck, während wir noch bei 116,6 mm Verpuffung beobachteten. Die Gröſse des Funkens kommt hierbei, wie begreiflich, sehr in Betracht.

*) Siehe S. 92.

2) *Propan*, C_3H_8.

Das Gas war nach der von B. Köhnlein*) beschriebenen Methode aus Propyljodid und Aluminiumchlorid dargestellt worden.

Das Propan braucht zur Verbrennung sein fünffaches Volumen Sauerstoff:

$$C_3H_8 + 5\,O_2 = 3\,CO_2 + 4\,H_2O.$$

Die Mischung enthielt auf 1 Propan 5,645 Th. Sauerstoff.

Nr. des Versuchs	Druck p in mm	Resultat
I.	41,4	F, RK, keine Einwirkung
	56,8	„ „ „ „
	83,0	F Explosion
II.	66,4	F keine Wirkung
		RK nach mehrmaligem Ueberschlagen Explosion
III.	71,7	F ebenso.

Für Propansauerstoffgemisch genügt demnach eine Druckverminderung auf etwa 80 mm, um die Explosion ruhig verlaufen zu lassen.

3) *Aethylen*, C_2H_4.

Das Gas wurde durch Erhitzen von Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

Es bedarf sein dreifaches Volumen Sauerstoff:

$$C_2H_4 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Auf 1 Vol. C_2H_4 enthielt unser Gemisch 3,539 Vol. Sauerstoff.

Nr. des Versuchs	Druck p in mm	Resultat
I.	42,1	F keine Wirkung
	71,2	F mäfsige Verpuffung
II.	41,7	F keine Wirkung
	50,7	„ „ „
	63,2	F nach öfterem Ueberschlagen Verpuffung
III.	35,6	RK sofort Verpuffung.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 560.

Bei Anwendung eines schwachen Funkens ist für Aethylensauerstoffgemisch ein Druck von 70 bis 80 mm einzustellen, um sichere Explosionen zu erhalten.

4) *Propylen*, C_3H_6.

Das Gas war aus Thymol und Phosphorsäureanhydrid erhalten.

Es bedarf zur Verbrennung 4,5 Vol. Sauerstoff:

$$C_3H_6 + 4{,}5\,O_2 = 3\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Auf 1 Vol. C_3H_6 enthielt das verwendete Gemenge 4,747 Vol. Sauerstoff.

Nr. des Versuchs	Druck p in mm	Resultat
I.	31,6	F, RK ohne Wirkung
	37,6	„ „ „ „
	50,3	„ „ „ „
	89,3	F Verpuffung
II.	53,7	F, RK keine Wirkung
	64,5	F zündet erst nach mehrmaligem Ueberschlagen
III.	63,2	F ebenso.

Ein Druck von etwa 80 mm bewirkt sofortige mäfsige Verpuffung.

5) *Acetylen*, C_2H_2.

Das Gas war aus seiner Kupferverbindung durch Salzsäure abgeschieden worden.

Es bedarf zur Verbrennung 2,5 Vol. Sauerstoff:

$$C_2H_2 + 2{,}5\,O_2 = 2\,CO_2 + H_2O.$$

Das von uns verwendete Gemenge enthielt auf 1 Vol. C_2H_2 3,244 Vol. Sauerstoff.

Nr. des Versuchs	Druck p in mm	Resultat
I.	73,7	F sofort rasche Verpuffung
II.	21,3	F, RK ohne Wirkung
	23,2	„ „ „ „

Nr. des Versuchs	Druck p in mm	Resultat
II.	32,4	F mäfsige Verpuffung
III.	40,0	F richtige Verpuffung
IV.	28,2	F, RK ohne Wirkung
	32,7	F gute Verpuffung

Das Acetylen läfst sich bei einem Druck von 40 bis 50 mm selbst mit reinem Sauerstoff ohne alle Gefahr verpuffen, während es im Bunsen'schen Eudiometer auch bei erheblichem Zusatz von Stickstoff sehr leicht die Röhre zertrümmert *).

6) *Kohlenoxyd*, CO.

Das Gas wurde aus ameisensaurem Magnesium und concentrirter Schwefelsäure bereitet.

Es bedarf zur Verbrennung sein halbes Volumen Sauerstoff:

$$CO + {}^1/_2\, O_2 = CO_2.$$

Zu unseren Versuchen diente ein Gemenge von 1 Vol. CO mit 0,528 Vol. Sauerstoff.

Nr. des Versuchs	Druck p in mm	Resultat
I.	46,2	F, RK ohne Wirkung
	58,5	„ „ „ „
	73,8	„ „ „ „
	103,7	„ „ „ „
	136,0	„ „ „ „
	192,6	„ „ „ „
	243,5	richtige Verpuffung
II.	219,0	F Verpuffung.

Für die Verpuffung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff ist mithin ein Druck von etwa 230 mm. Druck einzustellen.

7) *Wasserstoff*, H_2.

$$H_2 + {}^1/_2\, O_2 + H_2O.$$

Als Wasserstoff-Sauerstoffgemenge wurde das auf elektrolytischem Wege hergestellte Knallgas benutzt.

---

*) Vgl. E. v. Meyer, J. prakt. Chem. [2] **10**, 323.

Nr. des Versuchs	Druck p in mm	Resultat
I.	175,9	F mäfsige Explosion
II.	143,0	F ziemlich schwache Verpuffung
III.	54,0	F ohne Wirkung
	60,0	" " "
	72,7	" " "
	85,0	" " "
	101,0	" " "
	115,0	" " "
	124,2	" " "
	127,2	F; nach mehrmaligem Ueberschlagen schwache Verpuffung
IV.	123,2	F ohne Wirkung
	125,7	F nur schwierig zündend
V.	125,0	F ebenso
VI.	102,9	RK sofort mäfsige Verpuffung.

In allen diesen Fällen verschwand, wie zu erwarten war, das Gasgemenge bei der Explosion völlig.

Versuch VII. p = 49,2 RK keine Einwirkung.

p = 70,5 RK bewirkte erst nach mehrmaligem Durchschlagen und ohne deutliche Lichterscheinung eine *theilweise Explosion*, *d. h. ein Theil des Gases blieb unverbrannt und verschwand erst nach abermaliger Steigerung des Drucks auf 72,2 mm und erneutem Durchschlagen des Funkens.*

Durch zwei weitere Versuche wurde diese Beobachtung bestätigt :

Nr. des Versuchs	Druck p in mm	Resultat
VIII.	64,2	RK ohne Wirkung
	67,8	RK theilweise Explosion wie in VII
	72,1	RK der Rest des Gases verschwand
IX.	70,3	RK theilweise Explosion wie vorher
	72,9	RK der Rest verschwand gleichfalls.

Aus den Ablesungen von Volumen und Druck, auf 0° und 1 m reducirt, ergab sich:

Nr. des Versuchs	zunächst verbrannt pC.	Rest bei Drucksteigerung gleichfalls verpuffend pC.
VII.	73,16	26,84
VIII.	71,63	28,37
IX.	77,41	22,59.

Somit verbrannten bei der Explosion unter einem Druck von etwa 70 mm nur drei Viertel des Knallgases, das letzte Viertel erst nach Steigerung des Drucks auf die frühere Höhe.

Diese auffallende Erscheinung hat ihren Grund ohne Zweifel in der aufserordentlich grofsen Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs, welche trotz der bei der Verbrennung entwickelten bedeutenden Hitze das verdünnte Gas so rasch abkühlt, dafs in einiger Entfernung von der Wärmequelle die Temperatur unter die zur Entzündung nöthige herabsinkt.

Damit steht im Einklang, dafs die Verpuffung, wenn durch den kleinen Funken bewirkt, eine vollständige war, weil in diesem Fall der um mehr als 50 mm gesteigerte Druck das Gas bereits so weit verdichtet hatte, dafs die einmal bewirkte Entzündung durch die Wärmeableitung des Wasserstoffs nicht mehr zum Stillstand gebracht werden konnte.

Nach Bunsen *) explodirt Knallgas im Gemenge mit Sauerstoff nicht mehr, sobald der Procentgehalt an Knallgas unter 9,66 pC. (bei 717 mm Druck) herabgesunken ist. Diese Grenze entspricht einem partiaren Druck des Knallgases von 70 mm, fällt also mit der von uns für reines Knallgas gefundenen zusammen. Dafs in Bunsen's Versuch eine *vollständige*, in dem unseren eine nur *theilweise* Verbrennung stattfand, zeigt, dafs die Verdünnung eines Gases durch Druckverminderung die Lebhaftigkeit der Verbrennung stärker

*) Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 338.

herabsetzt, als die gleiche Verdünnung durch Zusatz von Sauerstoff. Dieselbe Wahrnehmung hat auch schon J. W. Thomas *) gemacht.

Die von uns in dieser Richtung untersuchten Kohlenwasserstoffe und ebenso das Kohlenoxyd verbrannten im Gemenge mit dem genügenden Sauerstoff, wenn einmal entzündet, stets vollständig, da das durch Natronlauge von Kohlensäure befreite rückständige Gas auch nach starker Comprimirung beim Durchschlagen des Funkens keine Volumveränderung mehr zeigte, mithin aus überschüssigem Sauerstoff bestand.

Nach obigen Versuchen verbrannten :

								Druck in mm
1	Vol.	Methan	mit	etwa	2	Vol.	O_2 bei	116,6 RK
1	„	„	„	„	2	„	„ „	130,0 F
1	„	Propan	„	„	5	„	„ „	66,4 RK
1	„	„	„	„	5	„	„ „	71,7 F
1	„	Aethylen	„	„	3	„	„ „	63,2 F
1	„	Propylen	„	„	4,5	„	„ „	63,2 F
1	„	Acetylen	„	„	2,5	„	„ „	32,4 F
1	„	Kohlenoxyd	„	„	0,5	„	„ „	219,0 F
1	„	Wasserstoff	mit	genau	0,5	„	„ „	125,0 F
1	„	„	„	„	0,5	„	„ „	102,9 RK
1	„	„	„	„	0,5	„	„ „	67,8-70,5 RK (nur theilweise).

Hiernach büfst Kohlenoxyd im Gemenge mit genügendem Sauerstoff bei Verminderung des Drucks seine Entzündlichkeit am ersten ein, dann folgen Methan und Wasserstoff, hierauf, nahezu von gleichem Verhalten, Propan, Aethylen und Propylen und endlich Acetylen, das bei doppelt so starker Verdünnung als letztere noch entzündlich ist. Das eigenthümliche Verhalten des Knallgases bei grofser Verdünnung und starkem Funken wurde schon oben erwähnt.

---

*) Vgl. oben S. 88.

Nachdem die Druckgröfsen festgestellt waren, bei denen die Verpuffung der genannten Gasgemische ruhig vor sich geht, wurde eine Anzahl von

Analysen

ausgeführt, für welche eben diese Gemische als Material dienten. Die Zusammensetzung derselben war, wie oben angegeben, nur ungefähr bekannt; sie wurde sowohl nach der neuen, wie nach der bisherigen Methode (mit Zusatz von atmosphärischer Luft) ermittelt.

Die Ausführung dieser Analysen ist sehr einfach. Nachdem das Eudiometer in der oben (S. 91) beschriebenen Weise völlig mit Quecksilber gefüllt ist, wird das zu analysirende Gas eingeführt, und zwar wird die Menge desselben so bemessen, dafs nach dem Zusatz des erforderlichen Sauerstoffs das Eudiometer beim Druck einer Atmosphäre nur etwa zu einem Zehntel gefüllt sein würde. Ist z. B. wie bei unserem Apparat die lichte Weite des Rohrs 18 mm, sein Querschnitt demnach 2,5 qcm und, bei einer Länge von 40 cm, sein gesammter Inhalt 100 cbcm, so sind etwa 10 cbcm des explosiven Gemisches anzuwenden. Bei Gasen indessen, welche zur Explosion einer weniger starken Druckverminderung bedürfen, kann über die angegebene Grenze entsprechend hinausgegangen werden.

Um die Abmessung der kleinen Gasvolumina zu erleichtern, verwendet man bei der Luftcalibrirung des Eudiometers *) ein kleines Mafsgefäfs von kaum 2 cbcm Inhalt und nimmt von den dichteren Gasen etwa 1, von den leichteren 2 bis 3 Vol. zur Analyse.

Da die Masse eines Gases durch das Product aus Volumen und Druck bestimmt wird, so gestaltet sich die Messung am

---

*) Bunsen, gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 74.

genauesten, wenn Druck und Volumen durch eine ungefähr gleiche Zahl von Millimetern dargestellt werden; denn eine Ungenauigkeit in der Ablesung erzeugt einen um so gröfseren Fehler im Endergebnifs, je kleiner der absolute Werth der gemessenen Gröfse ist, sei diese Druck oder Volumen. Beträgt z. B. der in der Messung des Drucks wie des Volumens mögliche Fehler je 0,1 mm, so werden 10 Vol. bei 500 mm oder 500 Vol. bei 10 mm gemessen nur bis auf $\frac{0,1}{10} + \frac{0,1}{500} =$ 0,0102 oder auf etwa 1 pC. genau bestimmt sein, während die Messung derselben Gasmenge mit dem Volum 70 unter einem Druck von 71,43 mm nur um $\frac{0,1}{70} + \frac{0,1}{71,43} = 0,0027$, also etwa $^1/_4$ pC. falsch sein kann. Um dieses möglichst günstige Verhältnifs zu erlangen, hat man nur nöthig, das Gefäfs Q so einzustellen, dafs die Kuppe des Quecksilbers in B mit dem zugeschmolzenen Ende des Eudiometers E ungefähr in gleicher Höhe steht.

Die Ablesungen können schon nach 15 bis 20 Minuten stattfinden, da das Volumen dieser geringen und stark verdünnten Gasmengen sich sehr rasch einstellt. Zunächst wird der Stand des Quecksilbers im Eudiometer und gleichzeitig die entsprechende Zahl an der Scala des Barometerrohrs abgelesen. Ist das Fernrohr des Kathetometers um eine genau senkrechte Axe drehbar, ohne aus seiner horizontalen Lage zu kommen, so kann es nach einander auf das Eudiometer und das Barometer eingestellt werden. Noch bequemer und mit vollkommen hinreichender Genauigkeit erreichten wir denselben Zweck, indem wir den Abstand zwischen E und B so klein machten, dafs die Scalen beider gleichzeitig im Gesichtsfeld sichtbar wurden, und der genau horizontale Faden des Fadenkreuzes zugleich auf beiden abgelesen werden konnte.

Die Beleuchtung der Scalen geschieht durch einen an E angebrachten weifsen Papierschirm von der in Fig. 1 angedeuteten Form. Es gelingt auf diese Weise leicht, die Ablesungen bis auf 0,1 mm abzuschätzen. Der Stand der Quecksilberkuppe in B und die von dem am Barometerrohr hängenden Thermometer t angezeigte Temperatur werden wie gewöhnlich abgelesen.

Man vermindert nunmehr den Druck auf die oben angegebenen Werthe und läfst den Funken überschlagen. Sollte derselbe die Explosion nicht bewirken, so kann durch Heben von Q der Druck in kürzester Zeit in erforderlichem Mafse gesteigert werden. Die Explosion erfolgte stets mit schönem Licht und so ruhig, dafs trotz der geringen entgegenwirkenden Quecksilbersäule nur ein schwaches Oscilliren der Quecksilberkuppe in E eintrat und niemals Gasblasen bis zum unteren Ende des Eudiometers geschleudert wurden. Durch Senken und Heben von Q bespült man die Eudiometerwände mit Quecksilber und stellt schliefslich zur Ablesung Druck und Volumen wieder annähernd gleich ein.

Zur Absorption der Kohlensäure bedient man sich zweckmäfsig der von Bunsen empfohlenen Natronlauge von 7 pC. NaOH. Ein genügendes Volumen derselben wird unmittelbar vor der Verwendung in einem Erlenmeyer'schen Becher etwa 10 Minuten lang gekocht, um die absorbirte Luft auszutreiben und sodann noch warm in das Eudiometer eingeführt. Es geschieht dies, nachdem man das Quecksilber in Q und in der Wanne auf gleiche Höhe gebracht und E aus der Bohrung herausgehoben hat, in gewohnter Weise mittelst einer Hakenpipette. Sobald das Eudiometer wieder eingesetzt ist, wird der Druck so geregelt, dafs die Lauge möglichst nahe an die Eudiometerdrähte hinaufsteigt, ohne dieselben jedoch zu erreichen. Sollte letzteres eintreten, so entsteht ein freilich meist ganz unbedeutender Fehler dadurch, dafs sich Lauge

zwischen Glas und Drähten in die Höhe zieht, dort hängen bleibt und so das Volumen des Gases etwas zu grofs finden läfst. Man kann sich übrigens durch Messung des Volumens der Lauge vor dem Hinauftreiben derselben auch vor diesem geringfügigen Fehler schützen.

Die Absorption der Kohlensäure geht in dem kleinen Gasvolumen sehr rasch vor sich und kann schon nach einer halben Stunde als beendet angesehen werden. Man stellt wie früher Druck und Volumen annähernd gleich ein und liest eine Viertelstunde später ab, wobei diesmal natürlich auch der Stand der Lauge beobachtet wird.

Zur Berechnung der Analysen werden die an der Theilung des Eudiometers abgelesenen Volumina wie gewöhnlich nach der Calibrirungstabelle, eventuell unter Zuziehung der Correction für den Meniskus, corrigirt. Der Druck des Gases ist gleich der Differenz zwischen der in gleicher Höhe mit der Quecksilberkuppe in E auf der Scala von B abgelesenen Zahl und der an der Kuppe des Quecksilbers in B abgelesenen. Eine Correction für die Tension des Wasserdampfs ist nicht anzubringen, weil letztere im Barometerrohr gleichfalls herrscht. Als einzige Berichtigung des Drucks ist die Reduction der an der Glasscala abgelesenen Länge der Quecksilbersäule auf 0° anzubringen, die bei der meist sehr geringen Gröfse derselben kaum ins Gewicht fällt. Bei der Absorption der Kohlensäure ist noch die der Höhe der Natronlauge im Rohr entsprechende Quecksilbersäule vom Druck abzuziehen, dagegen die Differenz zwischen der Dampftension über reinem Wasser und jener über der Natronlauge *) dem Druck hinzuzufügen.

Wir geben nachstehend die analytischen Belege *ohne Auswahl* wieder. Dabei sei bemerkt, dafs die analysirten

---

*) Siehe Bunsen, gasom. Meth., 2. Aufl., S. 357 und 360.

Gase zwar nahezu, jedoch nicht absolut rein waren, so dafs die Abweichungen in den Ergebnissen der Analysen nicht nothwendig der Methode allein zur Last fallen.

Zum Vergleich wurden neben den Analysen in dem beschriebenen Apparat auch solche im Bunsen'schen Eudiometer mit Proben derselben Gasgemenge ausgeführt.

Für die erste Analyse sind beispielshalber die Versuchsdaten ausführlich wiedergegeben.

1) *Methan mit Sauerstoff.*

$$\underset{3\ \text{Vol.}}{CH_4 + 2\,O_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{CO_2} + \underset{—}{2\,H_2O}.$$

Mithin ist für $\mathfrak{V}$ Vol. des brennbaren Gases
die Contraction $\mathfrak{C} = 2\ \mathfrak{V}$,
die Kohlensäure $\mathfrak{K} = 1\ \mathfrak{V}$.

Versuch I.

a) Nach Einbringen des Gasgemisches :

			m
abgeles. Vol. 179,0,	entspr. im Barom.		0,5930
corrig. Vol. 183,97	Kuppe	„	0,3975
Temp. t = 21,8°	Druck	p =	0,1955
	corr.	p =	0,19477.

Nach Verminderung des Druckes auf 140 mm wurde verpufft.

b) Nach der Verpuffung :

			m
abgeles. Vol. 110,5,	entspr. im Barom.		0,5237
corrig. Vol. 116,38	Kuppe	„	0,4030
t = 21,9°		p =	0,1207
	corr.	p =	0,12025.

Es wurde ausgekochte 7 procentige Natronlauge in das Eudiometer eingeführt.

c) Nach Absorption der Kohlensäure :

Hg-Kuppe in E	48,0,	entspr. im Barom.	0,4615 m
abgeles. Vol.	43,0	Kuppe „	0,3974
corr. Vol.	48,69	$p =$	0,0641
Lauge	5,0	corr. $p =$	0,06475.

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

Gemisch 33,184 — Methan:

Diff. $\mathfrak{C}$ = 20,233; $\mathfrak{B} = \frac{1}{2}\,\mathfrak{C}$ = 10,117 oder 30,49 pC.

n. d. Verpuff. 12,951 — Diff. 0,084

Diff. $\mathfrak{K}$ = 10,033; $\mathfrak{B} = 1\,\mathfrak{K}$ = 10,033 oder 30,23 pC.

n. Abs. d. CO_2 2,918.

Versuch II.

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Gemisch	147,3	0,16258 m	21,8°
n. d. Verpuff.	93,1	0,10053 „	21,8°
n. Abs. d. CO_2	40,9	0,05232 „	21,6°
(Lauge 4,8)			

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

Gemisch 22,178 — Methan:

Diff. $\mathfrak{C}$ = 13,510; $\mathfrak{B} = \frac{1}{2}\,\mathfrak{C}$ = 6,755 oder 30,46 pC.

n. d. Verpuff. 8,668 — Diff. 0,070

Diff. $\mathfrak{K}$ = 6,685; $\mathfrak{B} = 1\,\mathfrak{K}$ = 6,685 oder 30,14 pC.

n. Abs. d. CO_2 1,983.

2) *Propan mit Sauerstoff.*

$$C_3H_8 + 5\,O_2 = 3\,CO_2 + 4\,H_2O.$$

6 Vol. — 3 Vol. — —

Mithin ist für $\mathfrak{B}$ Vol. des brennbaren Gases

die Contraction $\mathfrak{C} = 3\,\mathfrak{B}$,

die Kohlensäure $\mathfrak{K} = 3\,\mathfrak{B}$.

Versuch I.

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Gemisch	149,3	0,15076 m	13,4°
n. d. Verpuff.	112,05	0,11125 „	13,5°
n. Abs. d. CO_2	48,1	0,04476 „	13,3°
(Lauge 4,8)			

Hieraus berechnet sich für 0⁰ und 1 m Druck:

Gemisch	21,460	Propan:
Diff. 𝔈 =	9,582;	𝔅 = 1/3 𝔈 = 3,194 oder 14,88 pC.
n. d. Verpuff.	11,878	Diff. 0,081
Diff. 𝔎 =	9,825;	𝔅 = 1/3 𝔎 = 3,275 oder 15,26 pC.
n. Abs. d. CO_2	2,053.	

Versuch II.

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Gemisch	144,42	0,13622 m	12,2⁰
n. d. Verpuff.	101,07	0,10767 „	12,2⁰
n. Abs. d. CO_2	36,70	0,05206 „	12,4⁰
(Lauge 4,0)			

Hieraus berechnet sich für 0⁰ und 1 m Druck:

Gemisch	18,832	Propan:
Diff. 𝔈 =	8,415;	𝔅 = 1/3 𝔈 = 2,805 oder 14,90 pC.
n. d. Verpuff.	10,417	Diff. 0,058
Diff. 𝔎 =	8,589;	𝔅 = 1/3 𝔎 = 2,863 oder 15,20 pC.
n. Abs. d. CO_2	1,828.	

Versuch III.

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Gemisch	137,45	0,14907 m	12,8⁰
n. d. Verpuff.	105,33	0,10707 „	12,4⁰
n. Abs. d. CO_2	36,70	0,05402 „	12,0⁰
(Lauge 6,0)			

Hieraus berechnet sich für 0⁰ und 1 m Druck:

Gemisch	19,574	Propan:
Diff. 𝔈 =	8,786;	𝔅 = 1/3 𝔈 = 2,929 oder 14,96 pC.
n. d. Verpuff.	10,788	Diff. 0,031
Diff. 𝔎 =	8,880;	𝔅 = 1/3 𝔎 = 2,960 oder 15,12 pC.
n. Abs. d. CO_2	1,908.	

Versuch IV (im Bunsen'schen Eudiometer).

(In Folge eines Versehens konnte das in den drei ersten Versuchen verwendete Gemisch nicht mehr hierzu benutzt werden, doch wurde zur Prüfung der Reinheit des Propans ein anderes Propansauerstoffgemenge hergestellt und analysirt.)

	Corr. Vol.	Druck	t
Propan + O_2	187,27	0,31542 m	11,8°
n. Zugabe von Luft	419,53	0,55060 „	11,2°
n. d. Verpuff.	382,66	0,51043 „	11,8°
n. Abs. d. CO_2	337,72	0,47510 „	11,5°
(Lauge 7,6)			

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

Gemisch 56,624

Gemisch + Luft 221,90 — Propan:

Diff. 𝔈 = 34,66; 𝔅 = 1/3 𝔈 = 11,55 oder 20,4 pC.

n. d. Verpuff. 187,24 — Diff. 0,28

Diff. 𝔎 = 33,81; 𝔅 = 1/3 𝔎 = 11,27 oder 19,90 pC.

n. Abs. d. CO_2 153,43.

3) *Aethylen mit Sauerstoff.*

$$C_2H_4 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

4 Vol. 2 Vol. —

Mithin ist für 𝔅 Vol. des brennbaren Gases
die Contraction 𝔈 = 2 𝔅,
die Kohlensäure 𝔎 = 2 𝔅.

Die Verpuffungen wurden bei etwa 100 mm Druck ausgeführt.

Versuch 1.

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Gemisch	66,06	0,41874 m	9,2°
n. d. Verpuff.	125,27	0,12545 „	9,0°
n. Abs. d. CO_2	69,03	0,04646 „	8,6°
(Lauge 3,8)			

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

Gemisch 26,761 — Aethylen:

Diff. 𝔈 = 11,547; 𝔅 = 1/2 𝔈 = 5,774 oder 21,58 pC.

n. d. Verpuff. 15,214 — Diff. 0,279

Diff. 𝔎 = 12,105; 𝔅 = 1/2 𝔎 = 6,053 oder 22,62 pC.

n. Abs. d. CO_2 3,109.

Versuch II (im Bunsen'schen Eudiometer).

	Corr. Vol.	Druck	t
Gemisch	303,9	0,28106 m	11,5°
n. Zugabe von Luft	642,9	0,61905 „	11,3°
n. d. Verpuff.	612,6	0,58610 „	11,4°
n. Abs. d. CO_2	579,4	0,55321 „	11,7°

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

Gemisch 82,418

n. Zugabe von Luft 381,96 — Aethylen:

Diff. 𝔆 = 36,49; 𝔅 = 1/2 𝔆 = 18,25 oder 22,14 pC.

n. d. Verpuff. 345,47 — Diff. 0,30

Diff. 𝔎 = 35,90; 𝔅 = 1/2 𝔎 = 17,95 oder 21,78 pC.

n. Abs. d. CO_2 309,57.

4) *Propylen mit Sauerstoff.*

$$C_3H_6 + 4{,}5\,O_2 = 3\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

5,5 Vol. — 3 Vol. — —

Mithin beträgt für 𝔅 Vol. des brennbaren Gases

die Contraction 𝔆 = 2,5 𝔅,

die Kohlensäure 𝔎 = 3 𝔅.

Die Verpuffungen wurden bei etwa 60 mm Druck ausgeführt.

Versuch I.

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Gemisch	138,79	0,13039 m	9,8°
n. d. Verpuff.	101,95	0,10023 „	10,0°
n. Abs. d. CO_2	39,80	0,03165 „	10,2°
(Lauge 4,1)			

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

Gemisch 16,833 — Propylen:

Diff. 𝔆 = 6,975; 𝔅 = 2/5 𝔆 = 2,790 oder 16,57 pC.

n. d. Verpuff. 9,858 — Diff. 0,091

Diff. 𝔎 = 8,644; 𝔅 = 1/3 𝔎 = 2,881 oder 17,12 pC.

n. Abs. d. CO_2 1,214.

Versuch II.

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Gemisch	131,42	0,13256 m	10,8°
n. d. Verpuff.	98,14	0,09852 „	10,7°
n. Abs. d. CO_2	26,28	0,02345 „	10,5°

(Lauge 6,4).

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

Gemisch 16,759 Propylen:

Diff. 𝔈 = 7,455; 𝔅 = $^2/_5$ 𝔈 = 2,982 oder 17,79 pC.

n. d. Verpuff. 9,304 Diff. 0,078

Diff. 𝔎 = 8,711; 𝔅 = $^1/_3$ 𝔎 = 2,904 oder 17,33 pC.

n. Abs. d. CO_2 0,593 *).

Versuch III (im Bunsen'schen Eudiometer).

	Corr. Vol.	Druck	t
Gemisch	277,29	0,23768 m	10,2°
n. Zugabe von Luft	576,7	0,54442 „	9,8°
n. d. Verpuff.	552,91	0,51596 „	10,8°
n. Abs. d. CO_2	516,59	0,48671 „	11,8°

(Lauge 6,2).

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

Gemisch 63,534

n. Zugabe v. Luft 303,10 Propylen:

Diff. 𝔈 = 28,66; 𝔅 = $^2/_5$ 𝔈 = 11,46 oder 18,04 pC.

n. d. Verpuff. 274,44 Diff. 0,32

Diff. 𝔎 = 33,42; 𝔅 = $^1/_3$ 𝔎 = 11,14 oder 17,54 pC.

n. Abs. d. CO_2 241,02.

5) *Acetylen mit Sauerstoff.*

$$C_2H_2 + 2,5\ O_2 = 2\ CO_2 + H_2O.$$

3,5 Vol. 2 Vol. —

*) Diese Zahl ist, wie eine Vergleichung mit Versuch I zeigt, offenbar um etwa 0,6 zu gering gefunden. Die Ursache dieses Mehrverbrauchs an Sauerstoff war eine Oxydation von Quecksilber, von welchem sich eine geringe Menge an den Drähten festgeklemmt hatte. Rechnet man diese 0,6 an der Contraction ab, so ergiebt sich letztere zu 6,855 und das Propylen zu 2,742 oder 16,36 pC.

Mithin beträgt für 𝔅 Vol. des brennbaren Gases:

die Contraction ℭ = 1,5 𝔅,

die Kohlensäure 𝔎 = 2 𝔅.

Die Verpuffungen wurden bei etwa 50 mm Druck ausgeführt.

Versuch I.

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Gemisch	122,29	0,12770 m	8,8°
n. d. Verpuff	104,52	0,09705 "	8,7°
n. Abs. d. CO_2	49,50	0,05479 "	8,5°
(Lauge 3,9)			

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

			Acetylen:
Gemisch		15,129	
Diff.	ℭ =	5,298;	𝔅 = $^2/_3$ ℭ = 3,532 oder 23,35 pC.
n. d. Verpuff.		9,831.	Diff. 0,069
Diff.	𝔎 =	7,201;	𝔅 = $^1/_2$ 𝔎 = 3,601 oder 23,80 pC.
n. Abs. d. CO_2		2,630.	

Versuch II.

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Gemisch	124,57	0,11502 m	8,7°
n. d. Verpuff.	104,14	0,08956 "	8,7°
n. Abs. d. CO_2	52,60	0,04678 "	8,9°
(Lauge 3,7)			

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

			Acetylen:
Gemisch		13,886	
Diff.	ℭ =	4,847;	𝔅 = $^2/_3$ ℭ = 3,231 oder 23,27 pC.
n. d. Verpuff.		9,039	Diff. 0,097
Diff.	𝔎 =	6,656;	𝔅 = $^1/_2$ 𝔎 = 3,328 oder 23,97 pC.
n. Abs. d. CO_2		2,383.	

Versuch III (im Bunsen'schen Eudiometer).

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Gemisch	248,9	0,21432 m	9,1°
n. Zugabe v. Luft	554,12	0,52264 "	9,4°
n. d. Verpuff.	537,0	0,50500 "	9,2°
n. Abs. d. CO_2	510,26	0,48112 "	9,4°
(Lauge 6,5)			

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

		Acetylen:
Gemisch	51,625	
n. Zugabe v. Luft	279,978	
Diff.	$\mathfrak{C}$ = 17,620;	$\mathfrak{B} = {}^2/_3\ \mathfrak{C}$ = 11,747 oder 22,75 pC.
n. d. Verpuff.	262,353	Diff. 0,764
Diff.	$\mathfrak{K}$ = 25,022;	$\mathfrak{B} = {}^1/_2\ \mathfrak{K}$ = 12,511 oder 24,23 pC.
n. Abs. d. CO_2	237,331.	

Im Anschlusse hieran geben wir die Analysen einiger Gase, welche in der beschriebenen Weise ausgeführt wurden.

a) *Analysen von Methan.*

Analyse I:	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Sauerstoff	187,84	0,20114 m	22,3°
n. Zugabe v. Methan	209,65	0,22086 „	22,3°
n. d. Verpuff.	167,53	0,17363 „	22,3°
n. Abs. d. CO_2	134,81	0,15461 „	22,3°
(Lauge 4,9)			

Verpuffung bei 160 mm Druck ausgeführt.

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

		Methan:
Sauerstoff	34,931	
Diff.	$\mathfrak{B}$ = 7,879;	$\mathfrak{B}$ = 7,879
n. Zugabe v. Methan	42,810	
Diff.	$\mathfrak{C}$ = 15,917;	$\mathfrak{B} = {}^1/_2\ \mathfrak{C}$ = 7,959
n. d. Verpuff.	26,893	Diff. 0,336
Diff.	$\mathfrak{K}$ = 7,623;	$\mathfrak{B} = 1\ \mathfrak{K}$ = 7,623
n. Abs. d. CO_2	19,270.	

Analyse II:	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Sauerstoff	162,81	0,17440 m	22,0°
n. Zugabe v. Methan	191,22	0,20895 „	22,1°
n. d. Verpuff.	122,79	0,13828 „	21,8°
n. Abs. d. CO_2	69,49	0,08286 „	21,7°
(Lauge 5,6)			

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

		Methan:
Sauerstoff	26,278	
Diff.	$\mathfrak{B}$ = 10,687;	$\mathfrak{B}$ = 10,687
n. Zugabe v. Methan	36,965	
Diff.	$\mathfrak{C}$ = 21,240;	$\mathfrak{B} = {}^1/_2\ \mathfrak{C}$ = 10,620
n. d. Verpuff.	15,725	Diff. 0,229
Diff.	$\mathfrak{K}$ = 10,391;	$\mathfrak{B} = 1\ \mathfrak{K}$ = 10,391
n. Abs. d. CO_2	5,334.	

b) *Analyse von Propan.*

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Sauerstoff	185,36	0,21010 m	19,4°
n. Zugabe v. Propan	210,9	0,21838 „	19,2°
n. d. Verpuff.	150,8	0,16068 „	18,9°
n. Abs. d. CO_2	41,4	0,04930 „	18,8°

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

		Propan:
Sauerstoff	36,362	
Diff. $\mathfrak{B}$ =	6,669;	$\mathfrak{B}$ = 6,669
n. Zugabe v. Propan	43,031	
Diff. $\mathfrak{C}$ =	20,369;	$\mathfrak{B}$ = $^1/_3$ $\mathfrak{C}$ = 6,790
n. d. Verpuff.	22,662	Diff. 0,127
Diff. $\mathfrak{K}$ =	20,752;	$\mathfrak{B}$ = $^1/_3$ $\mathfrak{K}$ = 6,917
n. Abs. d. CO_2	1,910.	

c) *Analyse von Acetylen.*

	Corr. Vol.	Corr. Druck	t
Sauerstoff	126,46	0,12750 m	18,0°
n. Zugabe v. Acetylen	136,78	0,14665 „	18,0°
n. d. Verpuff.	113,82	0,12491 „	18,0°
n. Abs. d. CO_2	67,54	0,08857 „	18,4°.

Hieraus berechnet sich für 0° und 1 m Druck:

		Acetylen:
Sauerstoff	15,127	
Diff. $\mathfrak{B}$ =	3,692;	$\mathfrak{B}$ = 3,692
n. Zugabe v. C_2H_2	18,819	
Diff. $\mathfrak{C}$ =	5,480;	$\mathfrak{B}$ = $^2/_3$ $\mathfrak{C}$ = 3,653
n. d. Verpuff.	13,339	Diff. 0,214
Diff. $\mathfrak{K}$ =	7,734;	$\mathfrak{B}$ = $^1/_2$ $\mathfrak{K}$ = 3,867
n. Abs. d. CO_2	5,605.	

Wir lassen hier eine Zusammenstellung unserer Ergebnisse folgen:

Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse.

I. *Gemische von Gasen mit Sauerstoff.*

(B. bedeutet Analyse im Bunsen'schen Eudiometer.)

	Aus der Contraction Procente :	Aus der Kohlensäure Procente :	Differenz Procente :
1) *Methan.*			
Versuch I.	30,49	30,23	— 0,26
„ II.	30,46	30,14	— 0,32.
2) *Propan.*			
Versuch I.	14,88	15,26	+ 0,38
„ II.	14,90	15,20	+ 0,30
„ III.	14,96	15,12	+ 0,16
„ IV. B.	[20,40	19,90	— 0,50].
3) *Aethylen.*			
Versuch I.	21,58	22,62	+ 1,04
„ II. B.	22,14	21,78	— 0,36.
4) *Propylen.*			
Versuch I.	16,57	17,12	+ 0,55
„ II.	17,79	17,33	— 0,46
„ III. B.	18,04	17,54	— 0,50.
5) *Acetylen.*			
Versuch I.	23,35	23,80	+ 0,45
„ II.	23,27	23,97	+ 0,70
„ III. B.	22,75	24,23	+ 1,48.

II. *Brennbares Gas für sich gemessen.*

(Messung nach Theilstrichen bei 0° und 1 m Druck.)

	Angewandtes Volumen	Aus der Contraction	Aus der Kohlensäure	Differenz
a) *Methan.*				
Analyse I.	7,879	7,959	7,623	— 0,336
„ II.	10,687	10,620	10,391	— 0,229
b) *Propan*	6,669	6,790	6,917	+ 0,127
c) *Acetylen*	3,692	3,653	3,867	+ 0,214

Wie diese Zusammenstellung zeigt, giebt die Methode der Druckverminderung ebenso befriedigende Ergebnisse, wie

die auf der Verdünnung mit Stickstoff, bezw. atmosphärischer Luft beruhende, vor welcher sie den Vorzug rascherer Ausführung und der Vermeidung jener Fehler voraus hat, welche in der bald zu heftigen, bald unvollständigen Verpuffung bei Anwesenheit von Stickstoff ihren Grund haben.

Die Herstellung unseres Apparates erfordert sehr sorgfältige Mechanikerarbeit, damit die in den Boden der Wanne eingesetzten eisernen Zapfen luftdicht schliefsen. Nach einigen vorläufigen Versuchen wird man aber diese feinen und etwas kostspieligen Theile durch leichter herzustellende Vorrichtungen ersetzen und dem ganzen Apparate die Einrichtung geben können, welche durch Fig. 3 auf Tafel I veranschaulicht wird. Hier ist das Eudiometer sowohl wie das Barometer durch gute weiche Gummistopfen, welche mit ihrem breiteren Ende in den Boden der Wanne eingelassen und, wenn nöthig, festgekittet sind, auf die Glasröhren g aufgesetzt. Unter Quecksilber läfst sich auf diese Art ein vollkommen dichter Verschlufs herstellen. Den Röhren g wird man etwas mehr als Barometerlänge geben, um nicht Gefahr zu laufen, dafs durch die unvermeidlichen Schlauchverbindungen ihrer unteren Enden Luft eintrete. Sollte dies von dem langen Schlauche her doch einmal geschehen, so kann die Luft nur in das Barometerrohr gelangen und leicht durch Heben von Q entfernt werden. Bei dieser Befestigungsart der Apparate wird es aber nöthig sein, Eudiometer und Barometer mit besonderen Haltern zu versehen und zwar am besten mit den korkgefütterten Kappen des Statives an der gewöhnlichen Bunsen'schen Wanne. Giebt man dem Quecksilbergefäfs Q Kugelform, so wird eine geringere Höhe des Tisches und der Hebevorrichtung erforderlich sein; auch könnte man dasselbe an besonderem Stative *) anbringen.

---

*) W. Hempel, a. a. O., S. 93, Fig. 14.

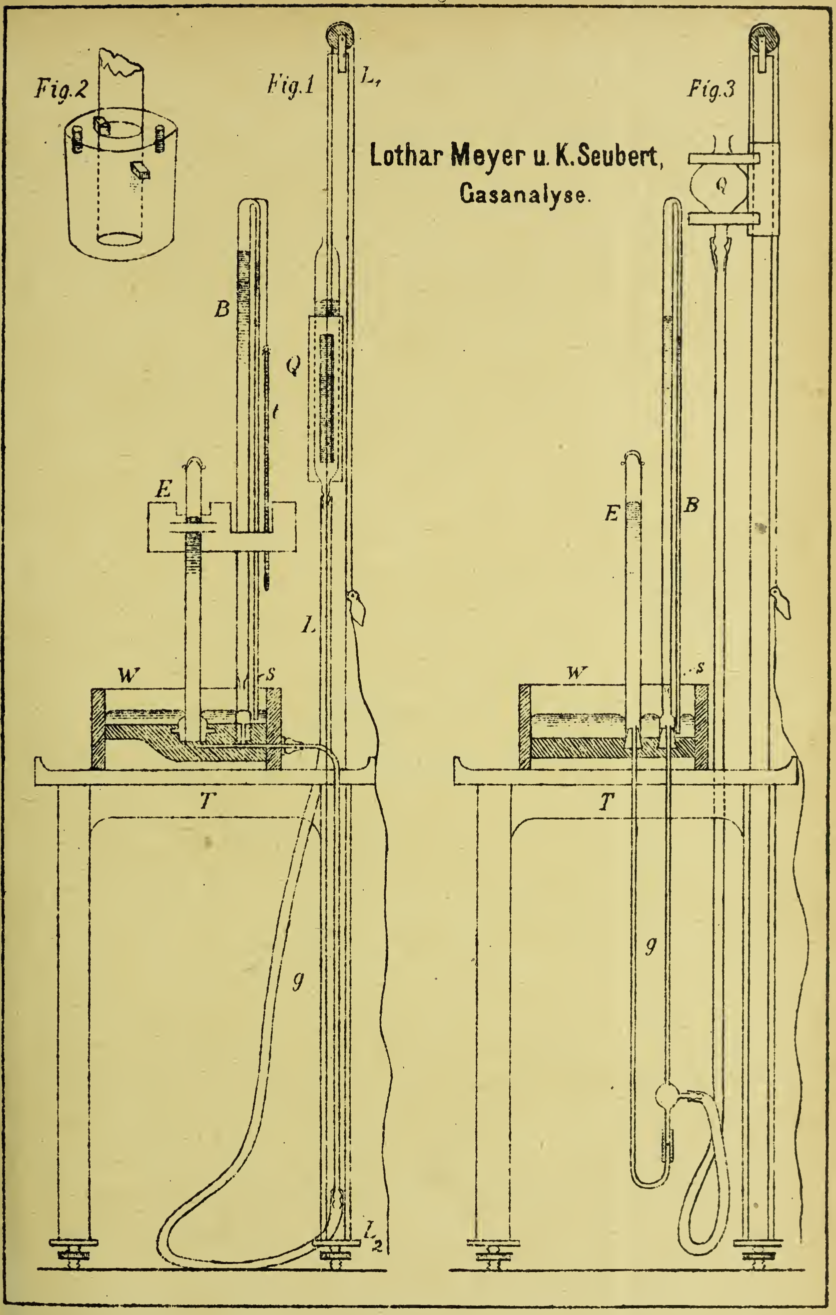


Fig. 2
Fig. 1
L1
Lothar Meyer u. K. Seubert,
Gasanalyse.
Fig. 3
Q
B
Q
t
E
L
W
s
T
g
L2
E
B
W
s
T
g

Die beschriebene Methode werden wir versuchen, in ihrer Anwendung möglichst zu verbessern und zu erweitern. Als Vortheile derselben erscheinen jetzt schon namentlich die Ersparnifs an Zeit, da die Dauer einer Analyse 3 bis 4 Stunden nicht überschreitet, und die Vermeidung der Fehler, wie sie bei Zusatz von Luft in Folge zu rascher oder auch unvollständiger Verbrennung selbst in geübten Händen so leicht auftreten. Dabei ist die Handhabung der Apparate einfach und rasch zu erlernen und die erzielten Resultate sind selbst bei Verwendung sehr geringer Gasmengen noch genügend genau.

Ueber die Berechnung der Gasanalysen;

von *Lothar Meyer.*

An vorstehende Mittheilung reihe ich einige Bemerkungen über die Vortheile, welche aus einer streng durchgeführten Anwendung der Regel Avogadro's für die Berechnung der Gasanalysen sich ergeben. Obschon zu der Zeit, als Bunsen's gasometrische Methoden ausgebildet und veröffentlicht wurden, Avogadro's Regel weder allgemein im Gebrauch, noch auch nur anerkannt war, fufst doch bekanntlich jenes analytische Verfahren durchaus auf dieser Regel, oder wenigstens auf der ihr zu Grunde liegenden, von Gay-Lussac entdeckten Thatsache, dafs alle Gase sich nach einfachen Volumverhältnissen verbinden oder umsetzen. Die Grundzüge der Schlufsfolgerung stehen seit langer Zeit fest; aber die Form der Rechnung läfst sich durch Benutzung der jetzt allgemein gebräuchlichen Volumformeln vereinfachen und damit übersichtlicher gestalten.

Schreiben wir alle Formeln so, dafs sie die nach Avogadro's Regel bestimmten Moleculargewichte darstellen, also solche Massen, welche im Gaszustand bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleiche Räume erfüllen, so ergiebt sich aus der Umsetzungsgleichung unmittelbar die den Umsatz begleitende Aenderung der Volumverhältnisse, welche zur Berechnung der Zusammensetzung des analysirten Gases dient.

Bekanntlich enthalten alle Kohlenwasserstoffe im Moleculargewicht eine *gerade* Anzahl von Wasserstoffatomen, so dafs ein Ausdruck der Form

$$C_nH_{2m}$$

in welchem n und m *ganze* Zahlen bedeuten, die Zusammensetzung jedes beliebigen Kohlenwasserstoffs ausdrücken kann. Die möglichen Werthe des Coëfficienten m und n sind hier nur an die einzige Regel gebunden, dafs m nicht gröfser als höchstens

$$m = n + 1,$$

wohl aber kleiner sein kann. Im übrigen sind die Zahlenwerthe, welche m und n annehmen können, soviel wir wissen, ganz unbeschränkt. Da aber die Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe mit steigendem Moleculargewicht abnimmt, so kommen in der Gasanalyse in der Regel nur solche Stoffe in Betracht, für welche m und n kleine Zahlen sind.

Die vollständige Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs C_nH_{2m} mit Sauerstoff läfst sich durch die Gleichung:

$$C_nH_{2m} + \left(n + \frac{m}{2}\right)O_2 = n\,CO_2 + m\,H_2O$$

darstellen; denn zur Verbrennung von n Kohlenstoffatomen sind 2n Sauerstoffatome oder n Molekeln Sauerstoff erforderlich; zur Verbrennung von 2m Wasserstoffatomen aber m Atome oder $\frac{m}{2}$ Molekeln Sauerstoff. Durch die Verbrennung werden n Molekeln Kohlensäure und m Molekeln Wasser erhalten.

Da nun die Moleculargewichte gleiche Räume erfüllen, so giebt demnach die Anzahl der auf gleichen Druck und gleiche Temperatur reducirten Raumtheile Kohlensäure, welche aus einem Raumtheile des brennbaren Gases erhalten werden, ohne weiteres die Anzahl n der in seinem durch die Formel ausgedrückten Moleculargewichte enthaltenen Atome Kohlenstoff an, während die Anzahl m der durch die Verbrennung gebildeten Raumtheile oder Moleculargewichte Wasserdampf gleich der halben Anzahl der im verbrannten Moleculargewicht enthalten gewesenen Wasserstoffatome ist.

Während nun die entstandene Kohlensäure unmittelbar durch die Absorption mit Kali oder Natron bestimmt wird, läfst sich das Wasser nur oberhalb seines Siedepunktes messen. Da dies etwas umständlich ist und die Operation mit zuvor vollständig getrockneten Gasen voraussetzt, so wird bekanntlich nach Bunsen's Vorschrift das entstandene Wasser in der Regel aus der Contraction berechnet, welche dadurch entsteht, dafs bei der Verbrennung aufser dem brennbaren Gase auch derjenige Theil des Sauerstoffes verschwindet, welcher den Wasserstoff zu Wasser oxydirt, während der zur Oxydation des Kohlenstoffs dienende sein gleiches Volumen Kohlensäure liefert. Nehmen wir, wie bei allen diesen Berechnungen vorausgesetzt wird, alle Volumina auf gleichen Druck und gleiche Temperatur reducirt an, so erhalten wir bei der Verbrennung von $\mathfrak{B}$ Volumen des brennbaren Gases C_nH_{2m} die Contraction :

$$\mathfrak{C} = \mathfrak{B}\left(1 + \frac{m}{2}\right)$$

und die Kohlensäure :

$$\mathfrak{K} = n\mathfrak{B},$$

woraus folgt :

$$n = \frac{\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} \quad \text{und} \quad m = \frac{2(\mathfrak{C}-\mathfrak{B})}{\mathfrak{B}}.$$

Mittelst dieser Ausdrücke, die wir als *Hauptgleichungen* bezeichnen wollen, läfst sich die Zusammensetzung des Gases aus den beiden beobachteten Gröfsen der Contraction $\mathfrak{C}$ und der Kohlensäure $\mathfrak{K}$ ohne weiteres berechnen.

Ist das Gas eine einheitliche Substanz, so ergeben sich n und m aus diesen Gleichungen als *ganze Zahlen*. So fand z. B. für das einem Schlammvulkane bei Bulganak in der Krim entströmende Gas Bunsen*):

$$\mathfrak{B} = 20{,}01\,, \quad \mathfrak{C} = 41{,}18\,, \quad \mathfrak{K} = 20{,}32\,,$$

woraus:

$$n = \frac{20{,}32}{20{,}01} = 1{,}01\,, \quad m = \frac{2\,(41{,}18 - 20{,}01)}{20{,}01} = 2{,}11$$

folgt. Es ergiebt sich also (abgesehen von unvermeidlichen kleinen Beobachtungsfehlern) das Gas als

$$C_n H_{2m} = C_1 H_4$$

d. i. als reines Methan oder Grubengas.

Werden für m und n *gebrochene Zahlen* erhalten, so folgt mit Nothwendigkeit, dafs ein *Gemisch verschiedener Gase* vorliegt, während andererseits auch ganze Zahlen einer Mischung entsprechen können, wenn diese nach gewissen rationalen Verhältnissen aus den einzelnen Bestandtheilen zusammengesetzt ist**).

In welche Kategorie das analysirte Gas gehört, ergiebt sich sehr einfach aus den die Zusammensetzung der Moleculargewichte beherrschenden Regelmäfsigkeiten.

Für *Paraffine*, die Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe, $C_n H_{2n+2}$, zu denen als erstes Glied für $n = 0$ der Wasserstoff $C_0 H_2 = H_2$ gehört, ist

$$m = n + 1\,, \quad m - n = 1,$$

also auch, wenn wir die Werthe aus den Hauptgleichungen einsetzen:

---

*) Gasometr. Meth., 2. Aufl., S. 213.

**) Vgl. Bunsen, daselbst S. 300 ff.

$$\frac{2(\mathfrak{C}-\mathfrak{B})-\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 1 \quad \text{oder} \quad \frac{2\mathfrak{C}-\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 3.$$

Dies ist der Maximalwerth, den die Differenz $m - n$ annehmen kann; denn wir kennen keinen Kohlenwasserstoff, welcher auf n C mehr als $2(n+1)$ H enthielte. Demnach kann, wenn in der oben angeführten Analyse des Schlammvulkangases

$$n = 1{,}01, \quad m = 2{,}11, \quad m - n = 1{,}10$$

gefunden wurde, der etwas zu grofse Werth vom m nur von einem kleinen Beobachtungsfehler, der die Contraction ein wenig zu grofs finden liefs, herrühren, nicht aber von Unreinheit des Gases, da es keinen Kohlenwasserstoff giebt, welcher dem Grubengase beigemischt einen Werth

$$m - n > 1$$

hervorbringen würde.

Für die *Olefine*, die Gase der Aethylenreihe, C_nH_{2n}, haben wir dagegen:

$$m = n, \quad m - n = 0,$$

$$\frac{2(\mathfrak{C}-\mathfrak{B})-\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{2\mathfrak{C}-\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 2.$$

Für das *Acetylen* und seine Homologen, C_nH_{2n-2}, ist:

$$m = n - 1, \quad m - n = -1,$$

$$\frac{2(\mathfrak{C}-\mathfrak{B})-\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = -1 \quad \text{oder} \quad \frac{2\mathfrak{C}-\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 1.$$

Für die Reihe des *Valylens* und den Dampf der *Terpentinöle* C_nH_{2n-4}:

$$m = n - 2, \quad m - n = -2,$$

$$\frac{2(\mathfrak{C}-\mathfrak{B})-\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = -2 \quad \text{oder} \quad \frac{2\mathfrak{C}-\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 0.$$

Für *Benzol*dampf endlich und seine Homologen, C_nH_{2n-6}, ergiebt sich:

$$m = n - 3, \quad m - n = -3,$$

$$\frac{2(\mathfrak{C}-\mathfrak{B})-\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = -3 \quad \text{oder} \quad \frac{2\mathfrak{C}-\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = -1.$$

Diese Regeln gelten wie für einfache Gase, so auch für Gemische, vorausgesetzt nur, daſs alle Bestandtheile des Gemisches einer und derselben Klasse von Verbindungen angehören.

Gesetzt, es sei für 𝔅 = 1

$$\mathfrak{K} = 2{,}6 \quad \text{und} \quad \mathfrak{C} = 2{,}8$$

gefunden worden, dann ist

$$n = 2{,}6, \quad m = 2.(2{,}8 - 1) = 3{,}6$$

$$m - n = 1.$$

Wir haben also ein Gemisch von Paraffinen vor uns, welches 0,6 C in der Volumeinheit mehr enthält als Aethan, C_2H_6. Dies entspricht einer Mischung aus 0,6 Vol. Propan und (1 — 0,6) = 0,4 Aethan. Denn es ist für

	n	m
0,4 C_2H_6	0,4 . 2 = 0,8	0,4 . 3 = 1,2
0,6 C_3H_8	0,6 . 3 = 1,8	0,6 . 4 = 2,4
	zusammen n = 2,6	m = 3,6

	𝔎	ℭ
0,4 C_2H_6	0,4 . 2 = 0,8	0,4 . 2,5 = 1,0
0,6 C_3H_8	0,6 . 3 = 1,8	0,6 . 3 = 1,8
	zusammen 𝔎 = 2,6	ℭ = 2,8.

Trotz der vorzüglichen Uebereinstimmung ist dies aber nur eine von sehr vielen möglichen Lösungen der Aufgabe. Denn wir haben z. B. auch für

	n	m
0,4 C_4H_{10}	0,4 . 4 = 1,6	0,4 . 5 = 2,0
0,2 C_3H_8	0,2 . 3 = 0,6	0,2 . 4 = 0,8
0,1 C_2H_6	0,1 . 2 = 0,2	0,1 . 3 = 0,3
0,2 C_1H_4	0,2 . 1 = 0,2	0,2 . 2 = 0,4
0,1 H_2	0,1 . 0 = 0	0,1 . 1 = 0,1
	zusammen n = 2,6	m = 3,6.

Es genügt überhaupt den Ergebnissen der Analyse jedes Gemisch aus Paraffinen

$$x\,C_nH_{2n+2} + y\,C_{n'}H_{2n'+2} + z\,C_{n''}H_{2n''+2} + \cdots\cdots$$

für welches

$$x + y + z + \ldots\ldots = \mathfrak{V}$$
$$nx + n'y + n''z + \ldots\ldots = \mathfrak{K}$$

ist, wo die Coëfficienten n, n′, n″ ... = 0, 1, 2, 3 ..., also gleich kleinen ganzen Zahlen sind. Wir haben demnach zur Berechnung unbestimmt vieler Unbekannten nur zwei Gleichungen; denn die Beobachtung der Contraction liefert keine neue Gleichung, nachdem sie schon zur Ermittelung der Thatsache gedient hat, dafs das Gemisch nur Paraffine enthält. Die Aufgabe ist demnach unbestimmt, was auch aus folgender Betrachtung hervorgeht.

Jedes Paraffin C_nH_{2n+2} erfüllt mit seinem Moleculargewicht im Gaszustand denselben Raum wie H_2, also wie diejenige Menge Wasserstoff, welche in dem Paraffin über die Quantität $n(CH)_2$ hinaus enthalten ist. Denken wir uns nun einen beliebigen Raum mit Wasserstoff erfüllt und fügen wir den in demselben enthaltenen p Molekeln Wasserstoff, pH_2, die Menge $p.n(CH_2)$ hinzu, so ist es für das Ergebnifs der Analyse offenbar gleichgültig, ob wir jeder der p Molekeln H_2 je $n(CH_2)$ anfügen, oder nur der Hälfte derselben je $2n(CH_2)$, oder einem Drittel je $3n(CH_2)$, oder allgemein einem $\frac{1}{q}$ je $qn(CH_2)$. Vielleicht macht eine kleine graphische Darstellung die Sache noch leichter ersichtlich. Stellt je ein kleines Quadrat den von je einem Moleculargewicht erfüllten Raum vor, so haben wir z. B. nachstehende Gemische, welche alle in der Analyse die Zusammensetzung des Grubengases ergeben:

CH_4	CH_4	CH_4	CH_4

H_2	H_2	C_2H_6	C_2H_6

H_2	CH_4	CH_4	C_2H_6

H_2	H_2	H_2	C_4H_{10}

und entsprechend für andere Paraffine.

Die eudiometrische Analyse ist also zwar im Stande anzugeben, ob das analysirte Gas ein Paraffin ist; sie vermag aber nicht mit unbedingter Sicherheit zu entscheiden, welches dieser Gase wir vor uns haben. Streng genommen bleibt daher, was zwar von Bunsen*) mit Nachdruck hervorgehoben, aber vielleicht trotzdem nicht stets beobachtet wurde, das Ergebnifs der Analyse immer vieldeutig.

In der Praxis ist freilich diese Vieldeutigkeit meist ziemlich ungefährlich. Erhält man durch die Analyse für n und m genau ganze Zahlen, so wird man in der Regel kein Bedenken tragen, das Vorhandensein einer einheitlichen Verbindung, also des Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n+2} anzunehmen. Bei gebrochenen Werthen von n wird man zunächst an die nächstliegenden ganzen Zahlen, z. B. bei $n = 2{,}5$ an ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen C_2H_6 und C_3H_8 denken u. s. w. Meistens wird man auch in der Reaction, durch welche das Gas entsteht, einen Fingerzeig finden. Aber auch hier sind Irrthümer leicht möglich. Entsteht z. B. aus Aethyl, C_2H_5, und Wasserstoff ein Gas, so wird man zunächst Aethan (s. g. Aethylwasserstoff) vermuthen; aber die Analyse entscheidet nicht, ob dieses entstand, oder ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen Diäthyl, C_4H_{10}, und Wasserstoff, H_2.

In solchen Fällen müssen andere Hülfsmittel herangezogen werden. Als solche dienen bekanntlich die Aenderung der Zusammensetzung des Gemisches durch Diffusion**), die Absorption durch Flüssigkeiten***), die Verdichtung der weniger flüchtigen Bestandtheile, die Einwirkung von Chlor im Lichte und Trennung der entstandenen Chloride durch fractionirte Destillation†) u. s. w. Enthält das Gemisch Wasserstoff, so

---

*) Gasom. Meth., 2. Aufl., S. 300 ff.

**) Bunsen, daselbst S. 301 ff.

***) Daselbst S. 249 ff.

†) Schorlemmer, diese Annalen **131**, 76; **132**, 234.

wird man auch dessen Oxydation mittelst Palladiums *) anwenden können.

Für die Olefine und die folgenden Reihen der Kohlenwasserstoffe zeigen sich ganz analoge Unsicherheiten. Da jedoch die ersten Glieder der beiden hauptsächlich in Frage kommenden Reihen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} schon zwei Atome Kohlenstoff enthalten, so kann, wenn n = 2 und m = 2 oder = 1 gefunden wird, kein Zweifel obwalten, dafs reines Aethylen oder reines Acetylen vorlag. Es ist aber wieder leicht ersichtlich, dafs, wenn man sich den ganzen vom Gas eingenommenen Raum mit C_2H_4, beziehungsweise C_2H_2 erfüllt denkt, man den in der Analyse etwa gefundenen Ueberschufs von CH_2 auf die einzelnen Molekeln des Gases sehr verschieden vertheilt denken kann, dafs also auch hier das Ergebnifs der Analyse auf verschiedene Gemische gedeutet werden kann, sobald n > 2 gefunden wurde.

Ist das brennbare zu analysirende Gas mit *freiem Sauerstoff*, mit *Kohlensäure* u. s. w. vermischt, so mufs es bekanntlich *vor* der Verpuffung von diesen Stoffen durch geeignete Absorptionsmittel befreit werden. Diese Beimengungen können daher hier aufser Betracht bleiben. Enthält es aber *Stickstoff*, welcher auf diesem Weg nicht entfernt werden kann, so bleibt das Volumen 𝔅 des brennbaren Bestandtheils zunächst unbekannt, und für die Ermittlung der Zusammensetzung des Gases wird noch eine Beobachtung erfordert. Als solche dient nach Bunsen's Vorschrift bekanntlich die Contraction ℭ', welche bei der Verbrennung des bei der ersten Verpuffung übrig gebliebenen Sauerstoffs mit nach der Absorption der Kohlensäure zugefügtem Wasserstoff entsteht. Ein Drittel dieser zweiten Contraction, $\frac{1}{3}$ℭ', war Sauerstoff,

*) W. Hempel, neue Methoden zu Analyse der Gase, Braunschweig 1880, S. 71 ff.

zwei Drittel, $^2/_3\,\mathfrak{C}'$, Wasserstoff. Wir können aus der Menge des einen oder des anderen dieser Stoffe, also auf zwei verschiedenen Wegen, die gesuchte Gröfse ermitteln. Ziehen wir den verbrannten Wasserstoff von der gesammten Menge des zugesetzten ab, so bleibt der unverbrannte Rest dieses Gases. Was mehr übrig blieb nach der zweiten Verpuffung ist Stickstoff. Von diesem ist ferner, falls bei der Analyse Luft zugesetzt wurde, der Stickstoffgehalt derselben abzuziehen. Bleibt ein Rest, so ist dies der im Anfangsvolumen $\mathfrak{A}$ enthalten gewesene Stickstoff $\mathfrak{N}$, und wir haben :

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{A} - \mathfrak{N},$$

welcher Werth in die Hauptgleichungen einzusetzen ist.

Ziehen wir andererseits von dem zugesetzten Sauerstoff $^1/_3\,\mathfrak{C}'$ ab, so erhalten wir den in der ersten Verpuffung verbrauchten Sauerstoff $\mathfrak{S}$, von welchem $\mathfrak{K}$ Volumina zur Bildung von Kohlensäure, der Rest zur Oxydation des Wasserstoffs verwandt wurde. Letzterer Theil erzeugte mit dem brennbaren Gas die erste Contraction $\mathfrak{C}$. Wir haben demnach :

$$\mathfrak{S} - \mathfrak{K} = \frac{m}{2}\mathfrak{B}, \qquad \mathfrak{B} = \mathfrak{C} - (\mathfrak{S} - \mathfrak{K})$$

und daraus :

$$n = \frac{\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = \frac{\mathfrak{K}}{\mathfrak{C} - \mathfrak{S} + \mathfrak{K}}, \qquad m = \frac{2(\mathfrak{S} - \mathfrak{K})}{\mathfrak{C} - \mathfrak{S} + \mathfrak{K}}.$$

Das Ergebnifs beider Arten der Rechnung ist selbstverständlich identisch.

Als Beispiel diene die Analyse eines von Kohlensäure befreiten Gases aus dem Bodenschlamm eines Teiches im botanischen Garten zu Marburg *) :

---

*) Bunsen, gasometr. Methoden, 2. Aufl., S. 128.

	$\mathfrak{A}$ =	35,47		
Zugesetzte Luft		82,41	=	$\begin{cases} 65,14\ N_2 \\ 17,27\ O_2 \end{cases}$
Zugesetzter O_2		29,04		46,31 O_2 Summe
Erste Contraction	$\mathfrak{C}$ =	34,38	ab	11,89 O_2 Rest
Kohlensäure	$\mathfrak{K}$ =	17,28		34,42 = $\mathfrak{S}$
Zugesetzter H_2		61,81		
Zweite Contraction	$\mathfrak{C}'$ =	35,66	=	$\begin{cases} 11,89\ O_2 \\ 23,77\ H_2 \end{cases}$
Rest		121,41		
Ab H_2 Rest		38,04		38,04 H_2 Rest
Stickstoff		83,37		
Ab N_2 Zusatz		65,14		
	$\mathfrak{N}$ =	18,23.		

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{A} - \mathfrak{N} = 17,24,$$

mithin:

$$n = \frac{\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = \frac{17,28}{17,24} = 1,00,$$

$$m = \frac{2\,(\mathfrak{C} - \mathfrak{B})}{\mathfrak{B}} = 2 . \frac{34,38 - 17,24}{17,24} = 1,99$$

oder:

$$m = \frac{2\,(\mathfrak{S} - \mathfrak{K})}{\mathfrak{C} - (\mathfrak{S} - \mathfrak{K})} = 2 . \frac{34,42 - 17,28}{34,38 - 17,14} = 1,99$$

$$m - n = 0,99.$$

Das Gas ist also ein Paraffin und zwar Grubengas, gemischt mit freiem Stickstoff.

Ist dem brennbaren Gas kein Stickstoff beigemengt, so wird die zweite Verpuffung entbehrlich; denn es ist einerlei, ob der zur Berechnung von m dienende, in der ersten Verpuffung verschwundene Sauerstoff unmittelbar aus der ersten oder mittelbar aus der zweiten Contraction bestimmt wird. Letztere kann indessen noch als Controle dienen.

Enthält das zu analysirende Gas *gebundenen Sauerstoff*, so geht auch dieser in die Verbrennungsproducte über, deren Bildung um so weniger freien Sauerstoff erfordert, je mehr

in der Verbindung schon enthalten war. Dadurch wird die Contraction verkleinert und zwar um je ein halbes Volumen O_2 für jedes im Moleculargewicht der Verbindung enthaltene Atom Sauerstoff. Die Benutzung der Hauptgleichungen :

$$n = \frac{\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}}, \quad m = \frac{2(\mathfrak{C} - \mathfrak{B})}{\mathfrak{B}}$$

würde daher den Kohlenstoffgehalt richtig, den Wasserstoff aber zu klein ergeben, und zwar um je 2 H zu klein für jedes im Moleculargewicht enthaltene O.

Während ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2m} die Contraction :

$$\mathfrak{C} = 1 + \frac{m}{2}$$

für jedes Volumen giebt, liefert eine Verbindung $C_nH_{2m}O_p$ die Contraction :

$$\mathfrak{C} = 1 + \frac{m}{2} - \frac{p}{2}.$$

Es verhält sich also eine solche Sauerstoffverbindung wie ein um 2 p Wasserstoffatome ärmerer Kohlenwasserstoff $C_nH_{2(m-p)}$, oder so, *als ob schon* vor der Verbrennung ihr Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser verbunden wäre.

Zur Unterscheidung der Sauerstoffverbindung von dem entsprechenden Kohlenwasserstoff mufs das bei der Verbrennung des wohlgetrockneten Gases gebildete Wasser als Dampf gemessen werden *).

So wurde z. B. für Methyloxyd gefunden **) :

$$\mathfrak{B} = 24{,}63, \quad \mathfrak{C} = 50{,}68, \quad \mathfrak{K} = 49{,}28,$$

woraus folgt :

$$n = \frac{\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 2{,}00, \quad m = \frac{2(\mathfrak{C} - \mathfrak{B})}{\mathfrak{B}} = 2{,}11.$$

Danach könnte das Gas für Aethylen C_2H_4 gehalten werden, hätte nicht die Messung bei 99,5° ergeben, dafs dasselbe

*) Bunsen, gasometr. Meth., 2. Aufl., S. 54 ff.

**) Daselbst S. 57.

nicht sein zweifaches, sondern sein dreifaches Volumen Wasserdampf lieferte. Diese Beobachtung ermöglicht die Aufstellung der richtigen Verbrennungsgleichung. Der verbrauchte freie Sauerstoff ist:

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{C} - \mathfrak{B} + \mathfrak{K} = 75{,}33$$

oder für 1 Vol. des Gases:

$$\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{B}} = \frac{75{,}33}{24{,}63} = 3{,}06.$$

Bezeichnen wir nun das unbekannte Moleculargewicht mit X, so haben wir für die Verbrennung desselben die Gleichung:

$$X + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 3\,H_2O,$$

mithin:

$$X = 2\,C + 6\,H + 7\,O + 6\,O$$
$$= C_2H_6O.$$

Die Zusammenstellung der beiden Gleichungen für Aethylen und Methyloxyd:

$$C_2H_4 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$
$$C_2H_6O + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

zeigt, dafs letzteres in der Analyse verbrennt, als wäre es ein Hydrat des Aethylens C_2H_4, H_2O; und analog verhalten sich andere Sauerstoffverbindungen.

Enthält das Gas keinen gebundenen Sauerstoff, so ist die Messung des Wasserdampfs höchstens als Controle zu empfehlen, sonst aber entbehrlich, da das in der Verbrennung gebildete Wasser bequemer und genauer aus der Contraction zu berechnen, als unmittelbar zu messen ist.

Auch für solche Sauerstoffverbindungen, bei welchen eine Verwechselung nicht möglich oder doch leicht zu vermeiden ist, erscheint die Messung des Wasserdampfes überflüssig. Dies gilt namentlich von solchen Stoffen, für welche die entsprechenden Kohlenwasserstoffe nicht existiren oder leicht erkannt werden können.

Holzgeistdampf, $CH_4O = CH_2, H_2O$, könnte nur mit dem unbekannten und wahrscheinlich nicht existenzfähigen *Methylen* CH_2 verwechselt werden, oder auch mit dem leicht zu trennenden Gemische aus gleichen Raumtheilen *Acetylen* C_2H_2 und Wasserstoff H_2.

Methylenoxyd oder *Ameisenaldehyd,* CH_2O, verbrennt nach der Gleichung :

$$CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O,$$

giebt also :

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{B}, \quad \mathfrak{C} = \mathfrak{B},$$

woraus :

$$n = \frac{\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 1, \quad m = \frac{2(\mathfrak{C}-\mathfrak{B})}{\mathfrak{B}} = 0,$$

$$m - n = -1$$

folgt. Formaldehyd verhält sich also in der Analyse wie ein Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe C_nH_{2n-2}, und zwar wie deren erstes, nicht existirendes Glied C_1H_0, oder so, als ob sein Moleculargewicht aus einem einzigen isolirten Kohlenstoffatome bestände. Es giebt kein Gas, mit dem dieser Stoff verwechselt werden könnte; die Werthe $n = 1$ und $m = 0$ sind also charakteristisch für denselben.

Besondere Beachtung verdient das *Kohlenoxyd*, aus dessen Verbrennungsgleichung :

$$CO + {}^1/_2\, O_2 = CO_2,$$

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{B}, \quad \mathfrak{C} = {}^1/_2\,\mathfrak{B}$$

folgt. Setzen wir diese Werthe in die Hauptgleichungen ein, so erhalten wir :

$$n = \frac{\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 1, \quad m = \frac{2(\mathfrak{C}-\mathfrak{B})}{\mathfrak{B}} = -1,$$

$$m - n = -2.$$

Der *negative Werth* von m ist so zu deuten, dafs *das Kohlenoxyd zwei Wasserstoffatome weniger enthält, als zur Bindung seines Sauerstoffes erforderlich wären.* Da das

Kohlenoxyd das einzige Gas*) ist, welches einen negativen Werth für m liefert, so kann auf seine Gegenwart geschlossen werden, sobald $m < 0$ gefunden wird. Liegt kein Grund vor, das Vorhandensein des seltenen Methylenoxyds anzunehmen, so können wir sogar mit Sicherheit auf die Gegenwart von Kohlenoxyd schliefsen, sobald:

$$m < 1$$

sich ergiebt; denn bekanntlich enthält kein Kohlenwasserstoff weniger als zwei Wasserstoffatome in seinem Molekulargewichte.

Als Beispiel führe ich eine der von Dr. J. H. Long**) ausgeführten Analysen der aus Wasserdampf und glühenden Holzkohlen erhaltenen Gase an.

Analyse Nr. 3 ergab:

		in Procenten:
$\mathfrak{A}$	114,24	100
$\mathfrak{A} - CO_2$	83,57	73,16
also CO_2	30,67	26,84.

Vom Rest zur Verbrennung verwandt:

$\mathfrak{B}$	46,22,
$\mathfrak{C}$	61,01,
$\mathfrak{K}$	8,34.

$$n = \frac{\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 0{,}180; \quad m = 2\frac{\mathfrak{C}-\mathfrak{B}}{\mathfrak{B}} = 0{,}640.$$

Da $m < 1$ ist und Formaldehyd nach der Entstehungsart des Gases nicht wohl vorhanden sein kann, so ist Kohlenoxyd anzunehmen, dessen Menge sich aus dem Werthe von n zu 0,180 in der Volumeinheit berechnet. Die Gegenwart des-

---

*) Kohlenoxysulfid COS giebt feucht verpufft $\mathfrak{C} = 1{,}5$, trocken jedoch $\mathfrak{C} = 0{,}5$, könnte also in letzterem Fall mit CO verwechselt werden, falls etwa die nachherige Behandlung mit Kali unterlassen würde.

) Diese Annalen **192, 290.

selben läfst den Wasserstoffgehalt des übrigen Gases zu klein erscheinen. Um für diesen Rest von 0,820 Vol. den zugehörigen, auf die Volumeinheit bezogenen Werth von m zu finden, haben wir den dem gefundenen CO entsprechenden, also — 0,180 Vol., in Abzug zu bringen. Für jene 0,820 Vol. ist also :

$$0{,}820\ m = 0{,}640 - (-0{,}180) = 0{,}820,$$

$$m = 1, \qquad 2m = 2;$$

das Gas ist mithin H_2, d. i. Wasserstoff.

Demnach haben wir in Procenten des ursprünglichen Gases :

Kohlenoxyd 0,180 . 73,16 = 13,17 pC.
Wasserstoff 0,820 . 73,16 = 59,99 „

Für die Berechnung der Zusammensetzung eines beliebigen Gemisches von Gasen, welches in der Volumeinheit :

$$x\,C_{n_1}H_{2m_1} + y\,C_{n_2}H_{2m_2} + z\,.\,C_{n_3}H_{2m_3} + \ldots\ldots$$

enthält, haben wir nun, wenn n und m wieder die aus der Analyse berechneten Werthe bezeichnen :

$$n = x\,.\,n_1 + yn_2 + zn_3 + \ldots\ldots$$

$$m = xm_1 + ym_2 + zm_3 + \ldots\ldots$$

$$1 = x + y + z + \ldots\ldots$$

Hier sind sowohl die in der Volumeinheit enthaltenen Quantitäten x, y, z u. s. w., als auch die die Zusammensetzung der einzelnen Gase ausdrückenden Coëfficienten n_1, n_2, n_3 . . . . und m_1, m_2, m_3 . . . zunächst unbekannt. Zu ihrer Bestimmung dienen aber aufser den drei obigen Gleichungen noch die näheren Bedingungen, dafs x, y, z . . . *positive gebrochene*, n_1, n_2, n_3 . . ., m_1, m_2, m_3 . . . *positive ganze* Zahlen sein müssen, und dafs niemals :

$$m_1 > n_1 + 1, \quad m_2 > n_2 + 1, \ldots\ldots$$

sein kann. So lange wir aber nicht im Stande sind, diese Bedingungen in Form von Gleichungen auszudrücken, bleibt nichts anderes übrig, als für n_1, n_2, ... m_1, m_2 . . . .

probeweise verschiedene zusammengehörige Werthe einzusetzen und zu versuchen, ob mit denselben *positive* Werthe für x, y, z . . . sich berechnen lassen.

Wenn keine besonderen Gründe das Vorhandensein eines bestimmten Stoffes vermuthen lassen, so wird man zunächst die den gefundenen Werthen von n und m nächstliegenden ganzen Zahlen einzusetzen versuchen.

Ein nach der von M. Hermann*) entdeckten Reaction aus Bromoform und alkoholischem Kali von J. H. Long**) dargestelltes Gasgemisch gab z. B.

$$\mathfrak{B} = 21{,}76, \quad \mathfrak{C} = 18{,}88, \quad \mathfrak{K} = 27{,}12,$$

also :

$$n = \frac{\mathfrak{K}}{\mathfrak{B}} = 1{,}247, \quad m = 2\,\frac{\mathfrak{C}-\mathfrak{B}}{\mathfrak{B}} = -\,0{,}265,$$

$$m - n = -\,1{,}512.$$

Da der Werth von n zwischen den ganzen Zahlen 1 und 2 liegt, so ist die einfachste Annahme ein Gemisch aus zwei Gasen, deren eines C_1, das andere C_2 im Moleculargewicht enthalte, dafs also $n_1 = 1$ und $n_2 = 2$ sei. Dafs ersteres Gas nur Kohlenoxyd sein kann, folgt aus dem gefundenen Werth der Differenz m — n. Wir haben danach :

$$\begin{aligned} x + y &= 1, \\ 1x + 2y &= n = 1{,}247, \\ (-1)x + y \cdot m_2 &= m = -\,0{,}265, \end{aligned}$$

und hieraus folgt :

$$x = 0{,}753, \quad y = 0{,}247, \quad m_2 = 1{,}977.$$

Da wir für m_2 einen einer ganzen Zahl sehr nahe liegenden Werth erhalten, so können wir diesen :

$$m_2 = 2$$

---

*) Diese Annalen **95**, 214; s. a. Bunsen's Gasom. Meth., 2 Aufl., S. 134.

) Diese Annalen **194, 25.

setzen. Die Analyse zeigt also, dafs ein Gemisch von drei Theilen Kohlenoxyd und einem Theil Aethylen vorlag.

Wollte man dagegen z. B. $n_2 = 3$ setzen, so ergäbe sich nach ganz analoger Rechnung :

$$x = 0{,}8765, \quad y = 0{,}1235, \quad m_2 = 4{,}952.$$

Ein Kohlenwasserstoff C_3H_{10}, dem der obige Werth von m_2 entsprechen würde, kommt aber nicht vor; die Annahme, dafs :

$$n_2 = 3$$

sei, ist also unzulässig.

Es wird unnöthig sein, die Beispiele noch zu vermehren, welche sich jeder leicht selbst zu bilden vermag.

Lassen uns auch die vorgeschlagenen Berechnungsmethoden in manchen Fällen im Zweifel über die Zusammensetzung eines Gasgemisches, so dürfte doch die einheitlich gestaltete Art der Rechnung manche Vorzüge vor dem bisher üblichen, mehr casuistisch gestalteten Verfahren voraushaben.

Tübingen, 6. August 1884.

Geschlossen den 27. September 1884.

Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.

Ueber die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, ihren Oxyden und Chloriden mit Chlor und Sauerstoff;

von *G. Schlegel.*

(Eingelaufen den 8. September 1884.)

(Hierzu Tafel II.)

In der chemischen Affinitätslehre ist bekanntlich der Satz aufgestellt worden, dafs, wenn mehrere Körper gleichzeitig aufeinander einwirken, stets diejenigen Umsetzungen eintreten, welche die gröfste Wärmemenge erzeugen, wonach die Verbrennungswärme ein Mafs der Affinität sein würde.

Nach diesem Satze müfste ein Gas, mit zwei anderen Gasen gemischt, mit denen es sich umzusetzen im Stande ist, dasjenige dieser beiden Gase bevorzugen, mit dem es die gröfsere Umsetzungswärme giebt.

Zur Prüfung dieser Folgerung stellte, auf Anregung des Hrn. Prof. Lothar Meyer, Conrad Bötsch*) im Tübinger Laboratorium Versuche mit Gemischen aus Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff an. Dieselben führten zu folgendem Satze:

Bei der Verpuffung eines Gemenges von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff verbrennt erst dann Sauerstoff, resp. bildet sich erst dann Wasser, wenn die vorhandene Quantität Chlor nicht hinreichend ist, sich mit der gesammten Menge des Wasserstoffes zu Chlorwasserstoff zu verbinden.

Diese Thatsache steht mit dem oben angeführten ver-

*) Inaug.-Diss. Tübingen 1881; diese Annalen **210**, 207.

meintlichen Lehrsatz der chemischen Affinitätslehre in geradem Widerspruch, da nach den thermochemischen Untersuchungen Julius Thomsen's die Verbrennungswärme von 1 Atom oder 1 Gewichtstheil

Wasserstoff zu Wasser 34100,
„ „ Salzsäure 22000

Wärmeeinheiten beträgt. Wäre diese Verbrennungswärme ein wirkliches Mafs der Affinität, so müfste bei Entzündung eines Gemisches von Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser verbrennen, zum Mindesten aber müfste sich mehr Wasser als Salzsäure bilden.

Diese von C. Bötsch constatirte auffallende und interessante Thatsache gab zu der Frage Veranlassung:

„Welche Verbrennungsproducte bilden sich, wenn man einen *gasförmigen Kohlenwasserstoff* mit Sauerstoff und Chlor verpufft? Verbrennt der aus dem Kohlenwasserstoff frei werdende Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, oder aber verbindet er sich mit Chlor zu Chlorwasserstoff?"

Zur Lösung dieser Frage stellte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Lothar Meyer und unter dessen Leitung die in Folgendem angeführten Versuche an. Dieselben bilden die Fortsetzung der Arbeit von C. Bötsch.

Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat ist dem vom Bötsch angewandten sehr ähnlich. Er ist auf Taf II, Figur 1 bis 3 abgebildet.

A ist eine mit Spiegelscheiben versehene Quecksilberwanne, in welcher das Eudiometer M, das Mischungseudiometer steht. Dieses Eudiometer läfst sich 1) durch den einfach durchbohrten Hahn a ganz abschliefsen, oder 2) durch a und den Dreiweghahn (Schwanzhahn) c mit dem Eudiometer E, oder 3) mit einer Sprengel'schen Luftpumpe P in Verbindung setzen. Das Explosionseudiometer E trägt an seinem oberen und unteren Ende einen Dreiweghahn und bei h und

h' die zur Aufnahme der Leitungsdrähte eines Inductionsapparates dienenden Platindrähte. Das Eudiometer endigt oben wie unten mit Glasschliffen; mittelst des unteren derselben d läfst es sich luftdicht in die Barometerröhre B einsetzen; in den oberen Hahn c aber, dem eine trichterförmige Erweiterung angeschmolzen ist, läfst sich der Glasschliff des Glasröhrensystems e ebenfalls luftdicht einsetzen. Durch die beiden Dreiweghähne kann das Eudiometer entweder nach aufsen ganz abgeschlossen, oder nach unten mit der Barometerröhre B, oder nach oben mit dem Eudiometer M, oder mit dem Glasröhrensystem e, f, U, g und der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe P am Ende desselben in Verbindung gesetzt werden. U ist eine mit Kugeln versehene U-röhre, die durch die beiden Glasschliffe bei e und f mit dem Eudiometer E und der Luftpumpe P in Verbindung steht und leicht aus- und eingeschaltet werden kann. R ist ein mit B durch einen Schlauch verbundenes Quecksilberreservoir. Zu dem eben beschriebenen Apparate gehört noch der Chlorbehälter C, welcher bei s mit einem Glasschliff versehen ist, in den der untere Glasschliff des Eudiometers E ebenfalls luftdicht pafst. Die angeschmolzene Röhre l mit dem Glashahn r führt zu dem Chlorentwicklungsapparat, und durch dieselbe kann C mit Chlor gefüllt werden, dessen Ueberschufs durch den Schwanzhahn d entweicht. Als Sperrflüssigkeit und zugleich zur Bestimmung des Drucks dienend befindet sich in C concentrirte Schwefelsäure von bekanntem specifischem Gewicht. Es läfst sich zu diesem Zweck nur Schwefelsäure verwenden, da nur diese in der Kälte sich gegen Chlor indifferent genug verhält; dafs sie etwas Chlor absorbirt, erzeugt hier keine Ungenauigkeit.

Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt. Das scharf ausgetrocknete Mischungseudiometer M wird durch die Hähne a, c und das U-Rohr mit der Pumpe in Verbindung gesetzt und luftleer gepumpt, in Folge dessen das Queck-

silber in M emporsteigt; sobald dasselbe bei a angekommen ist, wird der Hahn a abgeschlossen. Das zu untersuchende brennbare Gas wird jetzt, wohl getrocknet, durch die unter Quecksilber befindliche untere Oeffnung des Eudiometers M in dasselbe eingelassen und dessen Volumen ganz wie bei einem gewöhnlichen Eudiometer bestimmt. Ist dies geschehen, so wird Sauerstoff in das Eudiometer gebracht und wiederum das Volumen bestimmt. Jetzt wird das Eudiometer E bei geöffneter Verbindung desselben mit der Barometerröhre B mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt und evacuirt. Dadurch steigt das Quecksilber in B und fällt in R. Ist dasselbe *ganz rein*, so kann man es in E emporsteigen lassen; andernfalls läfst man es nur bis an den Hahn d steigen, damit nicht etwa in E hängenbleibende Quecksilbertröpfchen durch Wegnahme eines Theiles des später einzuführenden Chlors Fehler erzeugen. Nach beendigter Luftentleerung wird der Hahn C um 90° so gedreht, dafs er die Verbindung der Röhre i mit der Pumpe herstellt und auch i ausgepumpt. Ist das ganze Glasröhrensystem von dem Hahn a bis zur Pumpe P luftleer, so wird der Hahn c um 180° gedreht, so dafs er das Eudiometer E mit dem Eudiometer M in Verbindung setzt, der Hahn a langsam geöffnet und so viel Gas nach E einströmen gelassen, als erforderlich, der Hahn a abgeschlossen, der Hahn c um 180° gedreht und nach Ausgleich der Temperatur an der neben und hinter der Röhre B befindlichen Scala der Stand des Quecksilbers in R und B abgelesen und daraus der Druck, unter dem sich das Gas in E befindet, bestimmt. Unmittelbar nach dieser Operation wird der Hahn d rasch um 90° gedreht, so dafs das Eudiometer E nun nach Aufsen vollständig abgeschlossen ist. Da der Rauminhalt des Eudiometers E ein für allemal durch Messung mit Quecksilber bestimmt ist, so läfst sich die jetzt in demselben enthaltene Menge Kohlenwasserstoff und Sauerstoff leicht berechnen. Man regulirt bei der Ein-

stellung des Apparates dieselbe so, dafs das erforderliche Chlor den Druck in E dem der Atmosphäre ungefähr gleich macht. Um dieses einzuführen wird E aus dem Glasröhrensystem i, e, f, U, g ausgeschaltet, nachdem zuvor durch Oeffnen des Hahnes b Luft in das Glasröhrensystem i, e, f, U, g, eingelassen worden.

Das ausgeschaltete Eudiometer E wird mittelst des Glasschliffes s luftdicht auf das Chlorreservoir C gesetzt (Fig. 3, Taf. II) und durch das Rohr l Chlor eingeleitet, nachdem durch Einblasen von Luft in den offenen Schenkel D von C die concentrirte Schwefelsäure bis nahe an den Hahn r emporgetrieben worden. Das Chlor entweicht durch den von seiner Kappe (K Fig. 2) befreiten und mit einer Schlauchverbindung versehenen Schwanz des Hahnes d. Nachdem alle Luft aus C ausgetrieben, wird die Kappe K wieder aufgesetzt und in Folge dessen durch das weiter einströmende Chlor die Schwefelsäure in D emporgedrückt und, sobald genug Chlor in C eingetreten ist, auch der Hahn r geschlossen und der Chlorentwickelungsapparat entfernt oder das Gas anderweitig abgeleitet. Jetzt wird E mit einer dunkeln Kappe bedeckt, dann rasch der Hahn d um 90° gedreht, so dafs er E mit C in Verbindung setzt und nur so lange offen gelassen, als die Schwefelsäure in D noch ihren Stand verändert. Nach Schlufs des Hahnes d wird dieser Stand abgelesen und aus ihm, der beobachteten Temperatur und dem Barometerstand der Druck des Gasgemisches berechnet. Da das Volumen des Eudiometers E bekannt ist, so läfst sich die Menge des jetzt in ihm enthaltenen Gemisches und damit auch die eingetretene Chlormenge berechnen.

Will man weniger Chlor einführen, als zur Herstellung des Atmosphärendruckes erforderlich ist, so mufs man etwas anders verfahren. Es wird dann das in C enthaltene Chlor vor und nach einer ganz kurzen Oeffnung des Hahnes d ge-

messen; der Unterschied beider Messungen giebt das eingetretene Chlor.

Nachdem das Chlor auf die eine oder andere Art in das mit der dunkelen Kappe bedeckte Eudiometer E eingeführt worden, wird dasselbe mit der Kappe zur besseren Mischung der Gase einige Zeit bewegt und wiederholt umgekehrt, dann durch den Funken das Gemisch entzündet. Nach der Verpuffung wird das Eudiometer E wieder auf das Rohr B aufgesetzt, R gehoben, bis das Quecksilber aus dem Schwanz des Hahnes d ausfliefst und dessen Oeffnung mit der Kappe K wieder verschlossen. Die Röhre U wird mit einer geringen Menge einer starken Lösung von Jodkalium beschickt, welche ungefähr 0,5 g im Cubikcentimeter enthält. Ist der Apparat so zusammengestellt, so wird der ganze Raum von a bis g oder, falls man das Schwanzrohr von c vorher mit seiner Kappe K verschlossen hat, von dieser bis g abermals vollständig luftleer gepumpt. Liefert die Pumpe kein Gas mehr, so wird über das Abfallrohr derselben ein mit Quecksilber gefülltes Mefsrohr F gestellt und der Hahn c sehr langsam geöffnet, so dafs das Gas aus E in einzelnen Blasen durch die Jodkaliumlösung in U, wo es das Chlor und den Chlorwasserstoff abgiebt, zur Pumpe gelangt und im Sammelrohr F aufgefangen wird. Dieser Rest wird gemessen und durch Kali- oder Natronlauge sein Gehalt an Kohlensäure bestimmt; was übrig bleibt, ist der nicht verbrannte Sauerstoff.

Die ganze Manipulation ist etwas complicirt, liefert jedoch, wie die nachstehend aufgeführten Beobachtungen ergeben, hinreichend genaue Ergebnisse.

Als Mafseinheit diente meist der nach Bunsen's Methode bestimmte mittlere Rauminhalt zwischen zwei Theilstrichen der Eudiometer. Derselbe wurde indessen schliefslich stets auf Cubikcentimeter umgerechnet mittelst des durch Auswägen mit reinem Quecksilber bestimmten Rauminhaltes der Calibri-

rungsgefäfse. Alle zu vergleichenden Gasvolumina wurden aufserdem auf 0^0 und 1 m Druck reducirt.

Zur Berechnung der Beobachtungen ist aufser den wie angegeben ausgeführten gasometrischen Operationen noch die Bestimmung des übriggebliebenen und vom Jodkalium aufgenommenen Chlors erforderlich. Diese wurde mittelst einer $^1/_{20}$-Normallösung von unterschwefligsaurem Natron vorgenommen. Die so erhaltene Menge Chlor kann durch eine einfache Formel auf V_0 umgerechnet werden. Bedeutet g das in Grammen ausgedrückte Gewicht der durch Titriren gefundenen Chlormenge, 3,178 das Gewicht eines Liters Chlorgas bei 0^0 und 760 mm Barometerstand, so ist das Volumen V_0, das diese Chlormenge bei 0^0 und 1 m Quecksilberdruck einnimmt :

$$V_0 = g \frac{0,760}{3,178};$$

das erhaltene Volumen V_0 kann direct mit den anderen ebenfalls auf Cubikcentimeter umgerechneten und auf 0^0 und 1 m reducirten verglichen werden.

Der Sauerstoff wurde in allen Versuchen aus vorher geschmolzenem und dann gepulvertem chlorsaurem Kalium in einer kleinen kugelförmigen Glasretorte entwickelt. Das Chlor wurde aus doppelt-chromsaurem Kalium und concentrirter Salzsäure erzeugt, zuerst durch Wasser gewaschen und dann durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet.

Ich stellte der Reihe nach mit Methan, Aethan, Propan, Butan, Methyloxyd, Methylchlorid, Aethylchlorid, Acetylen und Kohlenoxyd Versuche an; dieselben ergaben eine Bestätigung und Erweiterung des von Bötsch gefundenen Satzes, da ihr Ergebnifs sich wie folgt formuliren läfst :

Bei der Verpuffung eines Gemenges von Chlor, Sauerstoff und einem Kohlenwasserstoff verbrennt erst dann Sauerstoff mit dem Wasserstoff, wenn die vorhandene Menge

Chlor nicht hinreichend ist, sich mit der in dem Kohlenwasserstoff enthaltenen Quantität Wasserstoff zu Chlorwasserstoff zu verbinden.

Methan, Chlor und Sauerstoff.

Methan CH_4 wurde dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches von entwässertem essigsaurem Natron mit 2 Th. Natronkalk in einer Glasretorte. Das entwickelte Gas wurde durch Kalilauge gewaschen und durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise erhaltenes Methan erwies sich als genügend rein, wie die Analyse zeigt.

Verbrennungsformel : $CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Methan	0,1005	10,9	126,24	12,20
Nach Zusatz von Sauerstoff .	0,2295	10,7	179,12	39,55
Nach Zusatz von Luft . .	0,3809	10,7	329,22	120,56
Nach der Explosion	0,3404	10,5	292,92	96,02
Nach Absorption der CO_2 . .	0,3199	10,7	271,95	83,72.

	Gefunden	Berechnet
Contraction	24,55	24,40
Kohlensäure	12,30	12,20.

1) *Chlor und Sauerstoff im Ueberschufs gegen Methan.*

Im Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Sauerstoff	0,5317	18,9	398,49 *)	35,05
Sauerstoff + Methan . .	0,6173	18,9	499,26	50,99.

Davon in das Explosionseudiometer :

			cbcm	
Sauerstoff + Methan . .	0,4149	19,1	51,75	20,065
Sauerstoff + Methan + Chlor	0,7972	19,2	51,75	38,548
Ausgepumpt	0,6050	20,0	116,04 **)	14,293
Nach Absorption der CO_2 .	0,5626	19,3	69,5	7,979.

*) 36 Theilstriche fassen 6,368 cbcm.

**) 18 Theilstriche = 3,933 cbcm.

Aus den Messungen im Mischungseudiometer M folgt, dafs das Gemenge 68,748 pC. Sauerstoff und 31,252 pC. Methan enthielt. Demnach waren in den in das Explosionseudiometer E übergeführten 20,065 cbcm Gemisch enthalten 6,270 cbcm Methan und 13,795 cbcm Sauerstoff. Dazu kamen 18,483 cbcm Chlor. Nach der Verpuffung wurden gefunden 7,979 cbcm Sauerstoff, 6,314 cbcm Kohlensäure und 5,877 cbcm Chlor. Demnach haben wir :

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Methan	6,270	CO_2	6,314	6,270
Sauerstoff	13,795	verbrannt	5,816	6,270
		Rest	7,979	7,525
Chlor	18,483	verbrannt	12,606	12,540
		Rest	5,877	5,943.

Die Betrachtung dieser Zahlen zeigt, dafs sie einen kleinen Fehler enthalten, indem die Summe der Kohlensäure und des übriggebliebenen Sauerstoffs gröfser erscheint, als das Volumen des angewandten Sauerstoffs. Da dies nicht möglich ist, so mufs im Gasrest eine kleine Quantität Luft (14,293 — 13,795 = 0,498 cbcm) enthalten sein, welche nicht völlig entfernt worden. Wegen dieses Fehlers wird der überschüssig gebliebene Sauerstoff genauer aus der Differenz des angewandten und der gefundenen Kohlensäure als aus dem Restvolum bestimmt. Berücksichtigen wir dies, so folgt aus dem Versuch, dafs der Verbrennungsvorgang sich folgendermafsen gestaltet :

$$CH_4 + 2O_2 + 2Cl_2 = CO_2 + 4HCl + O_2.$$

Der Kohlenstoff des Methans wird durch den Sauerstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff durch Chlor zu Chlorwasserstoff verbrannt.

Dem entsprechend verschwanden bei der Verbrennung 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff.

In der Jodkaliumlösung konnte deutlich saure Reaction nachgewiesen werden, jedoch gab ein Versuch, die Salzsäure neben Chlor zu titriren, keine brauchbaren Resultate.

2) *Chlor in einer zur Verbrennung des Wasserstoffs im Methan unzureichenden Menge.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Methan	0,4140	17,8	287,64	111,79
Methan + Sauerstoff . . .	0,6906	16,6	584,34	380,47.

Explosionseudiometer.

			cbcm	cbcm
Methan + Sauerstoff . . .	0,3899	16,9	51,75	19,001
Methan + Sauerstoff + Chlor	0,5293	17,1	51,75	25,777
Ausgepumptes Gas	0,5969	16,2	89,74*)	11,059
Nach Absorption der CO_2 .	0,5445	16,1	50,2	5,640.

Es wurde kein Jod ausgeschieden.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Methan	5,582	CO_2	5,419	5,582
Sauerstoff	13,419	verbrannt	7,779	7,776
		Rest	5,640	5,643
Chlor	6,776	verbrannt	6,776	6,776
		Rest	0,0	0,0.

Der Kohlenstoff des Methans braucht zur Bildung von CO_2 5,582 cbcm O_2; der Wasserstoff würde 11,164 cbcm Cl_2 erfordern; es sind aber nur 6,776 cbcm Cl_2 vorhanden, fehlen also 4,388 cbcm Cl_2, denen 2,194 cbcm O_2 äquivalent sind. Rechnen wir zu dieser die zur Bildung von CO_2 erforderliche Menge O_2, so erhalten wir 7,776 cbcm, d. i. in Wirklichkeit verbrannte Quantität.

Es wurde also hier alles Chlor zur Verbrennung des Wasserstoffs im Methan verwendet, und erst als kein Chlor mehr vorhanden war, verbrannte der übrige Wasserstoff mit Sauerstoff zu H_2O.

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

Aethan, Chlor und Sauerstoff.

Aethan, C_2H_6, wurde, nachdem Versuche, dasselbe nach der Kolbe'schen Methode durch Elektrolyse zu gewinnen, nur unter schwierig einzuhaltenden Bedingungen *) zu brauchbaren Resultaten geführt hatten, nach der viel bequemeren Köhnlein'schen Methode **) dargestellt. Dieselbe liefert sehr reines Aethan.

Verbrennungsformel : $C_2H_6 + 3^1/_2 O_2 + 2 CO_2 + 3 H_2O$.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Aethan	0,1283	7,6	72,07	8,996
Nach Zusatz von Sauerstoff .	0,2665	8,3	214,22	55,403
Nach Zusatz von Luft . .	0,4333	8,3	379,52	159,60
Nach der Explosion . . .	0,4044	8,1	349,52	137,28
Nach Absorption der CO_2 .	0,3896	7,9	314,5	119,09.

	Gefunden	Berechnet
Contraction	2,48	2,50
Kohlensäure	2,02	2,00.

1) *Chlor und Sauerstoff im Ueberschufs gegen Aethan.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Aethan	0,3818	8,7	238,59 ***)	15,618
Aethan + Sauerstoff . . .	0,7203	7,7	593,54	73,547

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Sauerstoff + Aethan . . .	0,3756	8,1	196,43 †)	15,658
Sauerstoff + Aethan + Chlor	0,7428	8,4	196,43	30,928
Ausgepumptes Gas	0,6193	9,0	94,54	12,386
Nach Absorption der CO_2 .	0,5708	7,2	47,2	5,735.

---

*) Sehr grofse Elektroden, kurze Strombahn, mäfsige Stromstärke, niedrige Temperatur.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 560.

***) 36 Th. = 6,368 cbcm.

†) 18 Th. = 3,933 cbcm.

	Angewandt cbcm			Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Aethan	3,325	CO_2		6,551	6,750
Sauerstoff	12,333	{	verbrannt	6,598	6,650
			Rest	5,735	5,583
Chlor	15,270	{	verbrannt	10,170	9,975
			Rest	5,100	5,275.

2) *Chlor in einer zur Verbrennung des Wasserstoffs im Aethan unzureichenden Menge.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Aethan	0,3818	8,7	238,59	88,292
Aethan + Sauerstoff . . .	0,7203	7,7	593,54	415,78

Explosionseudiometer (neuer Apparat).

				cbcm
Aethan + Sauerstoff . . .	0,4501	7,5	196,25 *)	18,786
Aethan + Sauerstoff + Chlor	0,7158	8,7	196,25	29,744
Ausgepumptes Gas	0,6008	9,0	99,84	12,680
Nach Absorption der CO_2 .	0,5544	8,6	37,8	4,439.

Aus der Jodkaliumlösung wurde kein Jod ausgeschieden.

	Angewandt cbcm			Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Aethan	3,989	CO_2		8,177	7,978
Sauerstoff	14,797	{	verbrannt	10,358	8,983
			Rest	4,439	5,814
Chlor	9,958	{	verbrannt	9,958	9,958
			Rest	0,0	0,0.

Auch hier ist alles Chlor verbrannt. Warum weniger Sauerstoff übrig blieb, als nach der Berechnung bleiben sollte, vermag ich nicht anzugeben. Der Versuch zeigt aber, dafs der Vorgang bei der Verbrennung eines Gemisches von Aethan, Chlor und Sauerstoff sich durch folgende Formel darstellen läfst : $C_2H_6 + 2\,O_2 + 3\,Cl_2 = 2\,CO_2 + 6\,HCl$. Aethan verhält sich also analog dem Methan.

---

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

Propan, Chlor und Sauerstoff.

Propan, C_3H_8, wurde ebenfalls nach der Köhnlein'schen Methode dargestellt, welche, wie nachstehend angeführte Analyse zeigt, sehr reines Propan liefert.

Verbrennungsformel : $C_3H_8 + 5\,O_2 = 3\,CO_2 + 4\,H_2O$.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Propan	0,1446	9,5	83,42	11,655
Propan + Sauerstoff . . .	0,3073	8,9	246,22	73,277
Propan + Sauerstoff + Luft	0,4751	9,7	412,62	189,31
Nach der Explosion . . .	0,4340	14,0	371,92	153,56
Nach Absorption der CO_2 .	0,3871	10,3	319,10	119,04.

	Gefunden	Berechnet
Contraction	3,02	3,00
Kohlensäure	2,96	3,00.

1) *Chlor und Sauerstoff im Ueberschufs gegen Propan.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Propan	0,3097	6,7	172,44*)	9,219
Propan + Sauerstoff . . .	0,6725	7,3	546,84	63,351.

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Propan + Sauerstoff . . .	0,3422	7,7	196,43 **)	14,284
Propan + Chlor + Sauerstoff	0,7332	8,5	196,43	30,521
Ausgepumptes Gas	0,6058	8,0	105,14	13,521
Nach Absorption der CO_2 .	0,5829	8,0	57,7	7,140.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Propan	2,078	CO_2	6,388	6,234
Sauerstoff	12,206	verbrannt	5,066	6,234
		Rest	7,140	5,972
Chlor	16,237	verbrannt	8,847	8,312
		Rest	7,390	7,925.

---

*) 36 Th. = 6,368 cbcm.

**) 18 Th. = 3,933 cbcm.

Das Propan verbrennt also nach der Gleichung:

$$C_3H_8 + 3\,O_2 + 4\,Cl_2 = 3\,CO_2 + 8\,HCl,$$

doch wurde auch hier etwas zu wenig Sauerstoff im Rest gefunden.

2) *Chlor in einer zur Verbrennung des Wasserstoffs im Propan unzureichenden Menge.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Propan	0,3097	6,7	172,44	52,118
Propan + Sauerstoff . . .	0,6725	7,3	546,84	358,16.

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	cbcm
Propan + Sauerstoff . . .	0,4468	7,7	196,43 *)	18,653
Propan + Sauerstoff + Chlor	0,7087	9,8	196,43	29,352
Ausgepumptes Gas . . .	0,6308	7,7	120,10	16,099
Nach Absorption der CO_2 .	0,5868	7,6	65,1	8,120.

Es war eine Spur Jod ausgeschieden, welche 0,3 cbcm der $^1/_{20}$-Normallösung von Hyposulfit erforderte.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Propan	2,714	CO_2	7,979	8,142
Sauerstoff	15,939	verbrannt	7,819	8,220
		Rest	8,120	7,719
Chlor	10,699	verbrannt	10,572	10,699
		Rest	0,127	0,0.

Auch hier war fast alles Chlor verbraucht, obschon nahezu die zur Verbrennung alles Wasserstoffs erforderliche Menge von 10,856 cbcm Chlor vorhanden war.

Butan, Chlor und Sauerstoff.

Butan, C_4H_{10} (Isobutan), wurde ebenfalls nach der Köhnlein'schen Methode dargestellt. Die nachstehend angeführte Analyse beweist dessen Reinheit.

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

Verbrennungsformel : $C_4H_{10} + 6^1/_2 O_2 = 4 CO_2 + 5 H_2O$.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Butan	0,1566	8,5	81,32	12,347
Nach Zusatz von Sauerstoff	0,3717	8,9	296,92	106,89
Nach Zusatz von Luft . .	0,6240	8,5	545,22	329,96
Nach der Explosion . . .	0,5849	8,9	506,32	286,80
Nach Absorption der CO_2 .	0,5325	8,5	460,1	237,60.

	Gefunden	Berechnet
Contraction	3,413	3,50
Kohlensäure	3,980	4,00.

1) *Chlor und Sauerstoff im Ueberschufs gegen Butan.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Butan	0,3247	7,5	199,74	63,12
Butan + Sauerstoff	0,7208	6,4	643,74	453,40.

Explosionseudiometer.

				cbcm
Butan + Sauerstoff	0,3369	6,6	196,25*)	14,117
Butan + Sauerstoff + Chlor	0,7251	6,7	196,25	30,347
Ausgepumptes Gas	0,6053	9,2	94,04	12,033
Nach Absorption der CO_2 . .	0,5414	8,6	36,64	4,300.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Butan	1,965	CO_2	7,733	7,860
Sauerstoff	12,152	verbrannt	7,852	7,860
		Rest	4,300	4,292
Chlor	16,230	verbrannt	9,929	9,825
		Rest	6,301	6,405.

Der Vorgang wird also dargestellt durch die Gleichung :

$$C_4H_{10} + 4 O_2 + 5 Cl_2 = 4 CO_2 + 10 HCl.$$

2) *Chlor in einer zur Verbrennung des Wasserstoffs im Butan unzureichenden Menge.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Butan	0,2924	5,6	172,34	49,384
Butan + Sauerstoff . . .	0,7136	4,4	616,14	432,73.

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Butan + Sauerstoff	0,4796	4,6	196,25 *)	20,227
Butan + Sauerstoff + Chlor	0,7029	5,1	196,25	29,591
Ausgepumptes Gas	0,6300	4,9	121,94	16,489
Nach Absorption der CO_2 . .	0,5577	5,7	58,9	7,031.

Es fand keine Abscheidung von Jod statt.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Butan	2,308	CO_2	9,458	9,232
Sauerstoff	17,919	verbrannt	10,888	10,321
		Rest	7,031	7,598
Chlor	9,364	verbrannt	9,364	9,364
		Rest	0,0	0,0.

Methyläther, Chlor und Sauerstoff.

Methyläther, $(CH_3)_2O$, wurde nach der Methode von **Erlenmeyer** aus 1,3 Th. Holzgeist und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, die auf 140° erhitzt wurden, dargestellt. Das Gas wurde durch Kalilauge gewaschen, um Methylalkohol, schweflige Säure und Kohlensäure zu entfernen, und dann in concentrirte Schwefelsäure geleitet, welche ihr 600 faches Volum Methyläther absorbirt. Aus der Schwefelsäure wurde das Methyloxyd wieder ausgetrieben, indem ich dieselbe in das gleiche Volum ausgekochtes und noch warmes Wasser tropfen liefs. Das ausgetriebene Gas passirte zur Trocknung eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre.

Verbrennungsformel : $C_2H_6O + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 3\,H_2O$.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Methyläther	0,0399	10,9	89,32	3,426
Nach Zusatz von Sauerstoff .	0,1067	11,0	154,12	15,800
Nach der Explosion	0,0747	11,0	124,22	8,914
Nach Absorption der CO_2 . . .	0,0358	10,6	59,32	2,044.

---

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

	Gefunden	Berechnet
Contraction	6,886	6,853
Kohlensäure	6,870	6,852.

1) *Chlor und Sauerstoff im Ueberschufs gegen Methyloxyd.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Methyläther	0,3230	8,6	208,54*)	11,550
Nach Zusatz von Sauerstoff	0,6063	8,9	453,34	47,086

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Methyläther + Sauerstoff .	0,3725	7,6	196,43**)	15,556
Methyläther + Sauerstoff + Chlor	0,7436	7,9	196,43	31,019
Ausgepumptes Gas . . .	0,6436	8,6	100,94	13,763
Nach Absorption der CO_2 .	0,6083	9,8	48,30	6,197

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Methyläther	3,816	CO_2	7,566	7,632
Sauerstoff	11,740	verbrannt	5,543	5,724
		Rest	6,197	6,016
Chlor	15,463	verbrannt	11,658	11,448
		Rest	3,805	4,015.

Die Verbrennung verläuft also nach der Gleichung :

$$CH_3OCH_3 + 1,5\,O_2 + 3\,Cl_2 = 2\,CO_2 + 6\,HCl.$$

2) *Chlor in einer zur Verbrennung des Wasserstoffs im Methyloxyd unzureichenden Menge.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Methyläther	0,3230	8,6	208,54	65,30
Methyläther + Sauerstoff .	0,6063	8,9	453,34	266,19

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	cbcm
Methyläther + Sauerstoff .	0,4874	9,4	196,25**)	20,206

*) 36 Th. = 6,368 cbcm.
**) 18 Th. = 3,933 cbcm.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Methyläther + Sauerstoff + Chlor	0,7179	9,5	196,25	29,749
Ausgepumptes Gas	0,59075	7,7	103,74	12,433
Nach Absorption der CO_2 . .	0,5560	8,4	32,7	3,854.

Es fand keine Jodausscheidung statt.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Methyläther	4,957	CO_2	8,579	9,914
Sauerstoff	15,249	verbrannt	11,395	10,099
		Rest	3,854	5,150
Chlor	9,543	verbrannt	9,543	9,548
		Rest	0,0	0,0.

Es wurde zu wenig Kohlensäure und zu wenig Sauerstoff gefunden und zwar von beiden ungefähr im gleichen Verhältnifs zu wenig. Es scheint danach die Auspumpung nicht ganz vollständig gewesen zu sein.

Methylchlorid, Chlor und Sauerstoff.

Methylchlorid, CH_3Cl, wurde durch Einleiten von HCl in Methylalkohol bei Gegenwart von Chlorzink dargestellt, durch Kalilauge gewaschen und durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise erhaltenes Methylchlorid erwies sich, wie die Analyse zeigt, als sehr rein. Dieselbe wurde mit *feuchtem* Gas ausgeführt.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Methylchlorid	0,1404	5,5	80,82	11,123
Methylchlorid + Sauerstoff	0,2193	5,6	159,62	34,616
Nach Zusatz von Luft . .	0,3277	5,5	269,62	86,62
Nach der Explosion . . .	0,2963	5,7	240,82	69,89
Nach Absorption der CO_2 .	0,2710	5,5	221,0	58,70.

	Gefunden	Berechnet
Contraction	16,73	16,69
Kohlensäure	11,19	11,12.

Diese Analyse liefert das bemerkenswerthe Ergebnifs, dafs das Chlormethyl, feucht mit überschüssigem Sauerstoff

verpufft, nur sein anderthalbfaches Volumen an Contraction liefert, also nach der Gleichung :

$$CH_3Cl + 1{,}50\,O_2 = CO_2 + H_2O + HCl$$

verbrennt. Es wird zwar dabei das Quecksilber spurweise angegriffen, doch ist der dadurch entstehende Fehler so gering, dafs er sich nicht messen läfst *). Diese Verbrennung des Methylchlorids zu Kohlensäure, Wasser und Salzsäure ist ganz in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen meiner Versuche über die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chlor und Sauerstoff.

1) *Chlor und Sauerstoff im Ueberschufs gegen Chlormethyl.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Chlormethyl	0,4134	9,3	263,64 **)	18,644
Nach Zusatz von Sauerstoff	0,6398	9,2	490,34	53,687

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Chlormethyl + Sauerstoff .	0,4606	10,1	196,25 ***)	19,045
Chlormethyl + Sauerstoff + Chlor	0,7510	10,05	196,25	31,066
Ausgepumptes Gas . . .	0,6168	9,5	92,44	12,039
Nach Absorption der CO_2 .	0,5911	9,0	44,54	5,568.

*) Nach Versuchen, welche Dr. Seubert ausgeführt hat, ist das richtige Ergebnifs der Analyse von einigen Bedingungen abhängig, auf die wir wohl bald zurückkommen. Hier sei nur erwähnt, dafs bei zu wenig Feuchtigkeit die Salzsäure nicht völlig, bei zu viel aber auch leicht etwas Kohlensäure vom Wasser absorbirt wird. Brommethyl verhält sich ganz anders; dasselbe zerfällt nach der Gleichung :

$$CH_3Br + 1{,}75\,O_2 = CO_2 + 1{,}5\,H_2O + \tfrac{1}{2}\,Br_2,$$

giebt also ein und dreiviertel Volumen Contraction und dabei freies Brom, welches ziemlich rasch vom Quecksilber hinweggenommen wird. *L. M.*

**) 36 Th. = 6,368 cbcm.

***) 18 Th. = 3,933 cbcm.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Chlormethyl	6,613	CO_2	6,471	6,613
Sauerstoff	12,432	verbrannt	6,863	6,613
		Rest	5,569	5,819
Chlor	12,021	verbrannt	6,721	6,613
		Rest	5,300	5,408.

Chlormethyl verbrennt also mit Chlor und Sauerstoff nach der Gleichung:

$$CH_3Cl + O_2 + Cl_2 = CO_2 + 3\,HCl.$$

2) *Chlor in einer zur Verbrennung allen Wasserstoffs im Chlormethyl unzureichenden Menge.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Chlormethyl	0,4134	9,3	263,64	105,4
Chlormethyl + Sauerstoff .	0,6398	9,2	490,34	303,5

Explosionseudiometer.

			cbcm	cbcm
Chlormethyl + Sauerstoff .	0,4957	8,8	51,75	24,854
Chlormethyl + Sauerstoff + Chlor	0,5824	9,0	51,75	29,180
Ausgepumptes Gas . . .	0,6142	8,6	109,14*)	14,201
Nach Absorption der CO_2 .	0,5625	8,4	47,8	5,700

Es wurde kein Jod abgeschieden.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Chlormethyl	8,631	CO_2	8,501	8,631
Sauerstoff	16,223	verbrannt	10,523	10,783
		Rest	5,700	5,440
Chlor	4,326	verbrannt	4,326	4,326
		Rest	0,0	0,0.

Chloräthyl, Chlor und Sauerstoff.

Aethylchlorid, C_2H_5Cl. — Ich verwendete in Röhrchen eingeschlossenes flüssiges Chloräthyl. Das Röhrchen wurde unter Quecksilber geöffnet, mit der Hand erwärmt und so ein

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

Theil des bei 11° noch flüssigen Chloräthyls als Gas ausgetrieben. Die Temperatur des Gaszimmers mufste natürlich während der ganzen Dauer der Analyse um einige Grad über 11° stehen.

Chlor und Sauerstoff im Ueberschufs gegen Aethylchlorid.

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Chloräthyl	0,3538	18,4	206,44*)	12,104
Chloräthyl + Sauerstoff .	0,6626	18,6	539,64	59,215
Explosionseudiometer.				
Chloräthyl + Sauerstoff .	0,4270	18,9	225,35**)	19,665
Chloräthyl + Sauerstoff + Chlor	0,7448	19,4	225,35	34,243
Ausgepumptes Gas . . .	0,6223	19,5	122,24	15,513
Nach Absorption der CO_2	0,5833	18,8	50,2	7,535

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Chloräthyl	4,019	CO_2	7,978	8,038
Sauerstoff	15,646	verbrannt	8,111	8,038
		Rest	7,535	7,608
Chlor	14,578	verbrannt	8,157	8,038
		Rest	6,421	6,540.

Der Verbrennungsvorgang wird durch die Formel ausgedrückt :

$$C_2H_5Cl + 2O_2 + 2Cl_2 = 2CO_2 + 5HCl.$$

Acetylen, Chlor und Sauerstoff.

Acetylen, C_2H_2, wurde aus Leuchtgas nach der Methode von Berthelot gewonnen. Es wurde dazu ein Apparat benutzt, der nach V. Wartha***) zur Demonstrirung der

*) 36 Th. = 6,368 cbcm.

**) 18 Th. = 3,933 cbcm.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 91.

Verbrennung von Luft in Leuchtgas dient. Derselbe bestand im Wesentlichen aus einem gewöhnlichen Gaslampencylinder, der unten mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen war. Durch die eine Durchbohrung des Pfropfens führte eine Glasröhre Luft, eine andere Leuchtgas ein. Die obere Oeffnung des Cylinders war mit einem einfach durchbohrten Pfropfen verschlossen, durch dessen Bohrung eine Röhre ging, die mit einem Kühler in Verbindung stand. Der Kühler communicirte mit einer Reihe von Flaschen und schliefslich mit einem Aspirator oder einer Wasserluftpumpe. Die unmittelbar unter dem Kühler stehende Flasche war leer und diente zur Aufnahme des bei der Verbrennung gebildeten und durch den Kühler verdichteten Wassers, die anderen Flaschen enthielten ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Wurde der Aspirator in Thätigkeit gesetzt und dann das Gas entzündet, so passirten die Verbrennungsproducte die ammoniakalische Kupferchlorürlösung, und das Acetylen wurde als Acetylenkupfer niedergeschlagen.

Um das Acetylen aus der Kupferverbindung wieder frei zu machen, wurde diese mit concentrirter Salzsäure erwärmt, das ausgetriebene Gas durch Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Um festzustellen, ob sich ein Gemisch von Chlorgas und Acetylen im Dunkeln nicht umsetze, wurde ein Apparat, der zur Demonstrirung der Bildung von Salzsäure aus gleichen Raumtheilen Wasserstoff und Chlor dient, verwendet. Derselbe besteht aus zwei zusammengeschmolzenen und durch einen weiten Hahn in Verbindung zu setzenden gleich grofsen Glasröhren, deren jede noch mit zwei kleinen Hähnen zur Zu- und Ableitung der Gase versehen ist. Es wurde die eine Röhre mit Acetylen, die andere mit Chlor gefüllt, nun der ganze Apparat mit Rufspapier umgeben, in ein Tuch eingehüllt und im dunkeln Zimmer der Verbindungshahn geöffnet,

so dafs die beiden Gase sich mischen konnten. Nach mehrstündigem Liegen im dunkeln Zimmer wurde die Röhre, unter vorsichtiger Vermeidung von Lichteinflufs, mit ihrem einen Ende in eine Schale mit Wasser gesetzt und der Hahn, der sich an dem betreffenden Ende der Röhre befand, geöffnet. Die Thatsache, dafs nicht eine Spur Wasser in die Röhre aufstieg, bewies, dafs irgend welche Umsetzung zwischen den beiden Gasen nicht stattgefunden hatte. Es wurde nun bei möglichst kleiner Gasflamme die Umhüllung des Apparates vorsichtig aber möglichst schnell entfernt: schon im nächsten Moment erfolgte eine heftige Explosion und die Wände des Apparats zeigten sich dicht mit Rufs besetzt.

Nachdem durch diesen Versuch, entgegen anderen Angaben *), festgestellt war, dafs Chlor und Acetylen sich bei vollständigem Lichtabschlufs nicht umsetzen, konnte auch dieses Gas in die Reihe der zu untersuchenden Gase beigezogen werden.

Verbrennungsformel: $C_2H_2 + 2^1/_2 O_2 = 2 CO_2 + H_2O$.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Acetylen	0,1547	7,8	83,42	12,545
Nach Zusatz von Sauerstoff	0,2781	8,0	204,67	55,30
Nach Zusatz von Luft . .	0,5775	7,9	503,32	282,52
Nach der Explosion . . .	0,5601	8,8	485,92	263,67
Nach Absorption der CO_2 .	0,5421	8,6	454,1	238,65.

	Gefunden	Berechnet
Contraction	18,86	18,82
Kohlensäure	25,02	25,09.

1) *Chlor und Sauerstoff im Ueberschufs gegen Acetylen.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Acetylen	0,3382	10,7	202,54	65,913
Acetylen + Sauerstoff . . .	0,6467	10,8	533,94	329,890

*) S. z. B. Beilstein, Handb. der organ. Chemie 1883, S. 24; vgl. übrigens daselbst S. 388.

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V. cbcm
Acetylen + Sauerstoff . . .	0,2444	10,8	225,35 *)	11,574
Acetylen + Sauerstoff + Chlor	0,7285	11,1	225,35	34,472
Ausgepumptes Gas	0,6066	10,2	70,84	9,052
Nach Absorption der CO_2 . .	0,5537	9,7	38,6	4,510.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Acetylen	2,312	CO_2	4,542	4,624
Sauerstoff	9,262	verbrannt	4,752	4,624
		Rest	4,510	4,638
Chlor	22,898	verbrannt	3,556	2,312
		Rest	19,342	20,586.

Der Verbrennungsvorgang läfst sich also durch die Formel:

$$C_2H_2 + 2\,O_2 + Cl_2 = 2\,CO_2 + 2\,HCl$$

ausdrücken.

2) *Chlor in einer zur Verbrennung des Wasserstoffs im Acetylen ungenügenden Menge.*

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. R.
Acetylen	0,3013	7,0	168,24	49,432
Acetylen + Sauerstoff . .	0,7122	7,2	601,54	417,43

Explosionseudiometer.

				cbcm
Acetylen + Sauerstoff . .	0,5246	6,2	225,35 *)	25,257
Acetylen+Sauerstoff+Chlor	0,5853	9,6	225,35	27,841
Ausgepumptes Gas . . .	0,6721	6,4	152,14	21,83
Nach Absorption der CO_2 .	0,6438	6,9	117,5	16,121.

Keine Jodausscheidung.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Acetylen	2,991	CO_2	5,709	5,982
Sauerstoff	22,266	verbrannt	6,145	6,185
		Rest	16,121	16,081
Chlor	2,584	verbrannt	2,584	2,584
		Rest	0,0	0,0.

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

Wie bei allen anderen untersuchten Gasen betheiligt sich auch hier der Sauerstoff nur so weit an der Verbrennung des Wasserstoffs, als das Chlor zu derselben nicht ausreicht.

Aethylen.

Verschiedene mit Aethylen, Sauerstoff und Chlor ausgeführte Versuche lieferten keine brauchbaren Ergebnisse, weil das *Aethylen sich schon im Dunkeln mit dem Chlor zu Aethylenchlorid verbindet.*

Kohlenoxyd.

Es wurden zuerst im Mischungseudiometer 1 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Sauerstoff zusammengebracht, dann in das Explosionseudiometer übergeführt und 2 bis 3 Vol. Chlor zugesetzt. Während der Dauer des Versuchs war das Explosionseudiometer mit Rufspapier umgeben, um jeden Lichteinflufs zu vermeiden.

Da beim ersten Versuch das Gasgemisch nicht zum explodiren zu bringen war und ich vermuthete, dies könnte von zu grofser Verdünnung des Kohlenoxyds herrühren, wurden bei einem zweiten und dritten Versuch die Gase möglichst genau nach dem Volumverhältnifs $CO + {}^1/_2 O_2 + Cl_2$ gemischt, aber auch dann war das Gas nicht explosionsfähig.

Um nun festzustellen, ob Kohlenoxyd mit Chlor und Sauerstoff gemischt überhaupt brennbar sei, wurden die drei Gase direct aus den Entwicklungsapparaten in einen Apparat geleitet, der so eingerichtet war, dafs man den elektrischen Funken fortwährend durch das aus einer feinen Platinröhre ausströmende Gasgemisch durchschlagen lassen konnte.

Es zeigten sich folgende Erscheinungen.

Wurde ein Strom Kohlenoxydsauerstoffgas zugeleitet und der elektrische Funken durchschlagen gelassen, so entzündete sich das Gasgemisch und brannte weiter; wurde nun Chlor

langsam zu den beiden schon vorhandenen Gasen zugelassen, so ging die Flamme, sobald Chlor in irgend erheblicher Menge vorhanden war, aus, trotzdem der Funke fortwährend überschlug.

Dadurch war also constatirt, dafs ein Gemisch von Kohlenoxyd, Chlor und Sauerstoff, das ziemlich genau der Formel $CO + \frac{1}{2} O_2 + Cl_2$ entspricht, überhaupt nicht brennbar ist.

Die gestellte Frage, ob sich wohl Kohlenoxyd bei der Verpuffung mit Sauerstoff und Chlor, mit Chlor zu Chlorkohlenoxyd $COCl_2$ verbinde, oder mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbrenne, hatte durch obige Versuche ihre Erledigung gefunden.

Um nun weiter zu untersuchen, ob sich vielleicht beim blofsen Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemisch von Kohlenoxyd und Chlor Phosgengas bilde, wurden Kohlenoxyd und Chlor sorgfältigst getrocknet und gemischt durch eine enge Röhre geleitet, in welche Platindrähte so eingeschmolzen waren, dafs der elektrische Funken in der Richtung der Axe der Röhre durch das Gasgemisch schlug. Dabei zeigte sich Folgendes.

Das Chlor leistete der Elektricität einen solchen Widerstand, dafs bei Benutzung eines kleinen Inductionsapparates kein Funke überschlug. Erst bei sehr kräftiger Batterie und kräftigem Inductionsapparat sprang ein Funke über *).

Nach Passirung der oben beschriebenen Röhre trat das Gasgemisch in eine mit Antimon gefüllte Flasche, in der alles Chlor zurückgehalten wurde und von da das noch übrige Gas in ein U-Rohr, welches Behufs der Verdichtung des etwa

*) Dafs das flüssige Chlor den elektrischen Strom nicht leite, hat bekanntlich schon 1836 Solly nachgewiesen (Pogg. Ann. **37**, 422). Wodurch das gasförmige das Ueberschlagen des Funkens erschwert, scheint mir noch der näheren Aufklärung bedürftig.

gebildeten Phosgengases mit einer Kältemischung umgeben war.

Der ganze Apparat war so eingerichtet, dafs von der Stelle an, wo Chlor und Kohlenoxyd sich mischten, die beiden Gase nicht mehr vom Licht beeinflufst werden konnten.

Nach Durchleiten von ungefähr 2 Liter Kohlenoxyd zeigte sich in dem U-Rohr ein feiner Beschlag neben einzelnen gröfseren Flüssigkeitstropfen. Mit Wasser versetzt gab diese Flüssigkeit eine Gasentwicklung.

Es hatte sich demnach zwar etwas Phosgen gebildet, jedoch nur Spuren.

Verbrennen von Propan und Butan in einer Sauerstoff-Chloratmosphäre.

Anschliefsend an oben beschriebene Versuche mit Kohlenoxyd stellte ich noch Versuche über die Verbrennungserscheinungen einer, in einer Sauerstoff-Chloratmosphäre brennenden Propan- oder Butanflamme an.

Die Gase wurden in möglichst richtigen Volumverhältnissen zur Verbrennung gebracht. Sauerstoff und Propan resp. Butan wurden, vorher gemischt, durch eine feine Platinröhre in eine einem Gaslampencylinder ähnliche Röhre geleitet, dem Platinröhrchen stand ein dicker Platindraht gegenüber. Röhrchen und Draht konnten mit dem Inductionsapparat verbunden werden, so konnte man also den Inductionsfunken von dem Draht zum Röhrchen überschlagen lassen und dadurch die Entzündung des Propans oder Butans herbeiführen. Durch eine unmittelbar neben und unter der Platinröhre mündende Glasröhre wurde Chlor in den Cylinder geleitet.

Zuerst wurde blofs Chlor zugeleitet, bis die Luft aus dem Cylinder verdrängt und derselbe ganz mit Chlor erfüllt war, jetzt liefs man auch das Gasgemisch von Sauerstoff und Propan

zutreten und setzte den Inductionsapparat in Thätigkeit. Das Propan entzündete sich und in kürzester Zeit war die grüne Chlorfärbung der Atmosphäre des Cylinders verschwunden, zum Beweis, dafs sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Propans verbunden hatte. Die gebildete Salzsäure wurde in eine Vorlage mit Wasser geleitet und konnte dort nachgewiesen werden.

Versuche, bei denen der Sauerstoff zur Verbrennung sämmtlichen Kohlenstoffs zu Kohlensäure nicht hinreichte.

In einer Anzahl von Versuchen verpuffte ich Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chlor mit einer zur Verbrennung sämmtlichen Kohlenstoffs zu Kohlensäure ungenügenden Menge Sauerstoff. Es fragte sich namentlich, ob vielleicht unter diesen Umständen Chlor für Sauerstoff eintreten und sich mit Kohlenstoff verbinden würde. Es hat sich aber gezeigt, dafs dieser neben Kohlensäure viel Kohlenoxyd liefert.

In der Voraussetzung, dafs kein Sauerstoff übrig bleiben werde, habe ich in den meisten dieser Versuche nach der Wegnahme der Kohlensäure durch eine weiche Kalikugel und Trocknen des Gases durch eine harte, sogleich das Kohlenoxyd durch salzsaure Kupferchlorürlösung und die sauren Dämpfe wieder durch Kali hinweggenommen. Erst später fand ich, dafs zuweilen etwas Sauerstoff übrig bleibt, der bekanntlich ebenfalls, wenn auch bei niederer Temperatur nur langsam, von Kupferchlorürlösung aufgenommen wird. Später habe ich, wie weiter unten angegeben, vor der Bestimmung des Kohlenoxyds das Gas mit pyrogallussaurem Kalium behandelt und zuweilen etwas Sauerstoff gefunden. Da aber dessen Menge stets sehr gering war, so kann der durch seine Vernachlässigung entstandene Fehler in der Messung des Kohlenoxyds nur sehr klein sein.

Aethan.

1) Sauerstoff in einer zur Verbrennung sämmtlichen Kohlenstoffs zu Kohlensäure nicht hinreichenden Menge.

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Aethan	0,4438	4,9	325,64	141,99
Aethan + Sauerstoff . .	0,6308	5,5	516,94	319,68.

Explosionseudiometer.

			cbcm	cbcm
Aethan + Sauerstoff . .	0,2169	6,1	51,75	10,978
Aethan + Sauerstoff + Chlor	0,6936	6,9	51,75	35,010
			Theilstr. *)	
Ausgepumptes Gas . . .	0,2199	7,6	164,22	9,324
Nach Absorption der CO_2	0,1892	6,5	127,72	6,264

Nach Absorption des CO nicht genau abzulesen; etwa 0,5 bis 1,0.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Aethan	4,874	Kohlensäure	3,060	2,450
Sauerstoff	6,099	Kohlenoxyd	5,2—5,7	7,298
Chlor	24,037	verbrannt	13,044	14,622
		Rest	10,993	9,415.

Die 4,874 cbcm Aethan hätten zur vollständigen Verbrennung zu Kohlensäure und Chlorwasserstoff 9,748 cbcm O_2 und 14,622 cbcm Cl_2 gebraucht. Da aber weniger Sauerstoff vorhanden war, so entstand neben Kohlensäure Kohlenoxyd. Indessen ist bemerkenswerth, dafs mehr Kohlensäure entstand, als sich hätte bilden können, wenn aller Kohlenstoff mit Sauerstoff sich verbunden hätte. Wäre dieses geschehen, so müfsten die entstandenen (x) Cubikcentimeter Kohlensäure und (y) Kohlenoxyd den Gleichungen:

$$x + y = 2 . 4{,}874, \quad x + 0{,}5\, y = 6{,}099$$

genügen, aus welchen sich die oben als „berechnet" angeführten Werthe:

*) 24 Th. = 6,368 cbcm.

$$x = 2{,}450, \quad y = 7{,}298, \quad x + y = 9{,}748$$

ergeben würden. Die Summe der beiden Oxyde des Kohlenstoffs ist um etwa 1 cbcm kleiner, als sie in diesem Fall hätte sein sollen. Da auch etwa 1,6 cbcm weniger Chlor verbrannte, als die Gesammtmenge des Wasserstoffs erfordert hätte, so bestand die kleine nicht mehr meſsbare Quantität Gas, welche nach Absorption des Kohlenoxyds noch übrig blieb, wahrscheinlich aus unverbranntem Kohlenwasserstoff.

2) Aethan im Ueberschuſs gegen Sauerstoff und Chlor.

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Aethan	0,4438	4,9	325,64	141,99
Aethan + Sauerstoff . .	0,6308	5,5	516,94	319,68.

Explosionseudiometer.

			cbcm	cbcm
Aethan + Sauerstoff . .	0,2840	5,6	51,75	14,404
Aethan + Sauerstoff + Chlor . . .	0,6363	5,5	51,75	32,279
			Theilstr. *)	
Ausgepumptes Gas . . .	0,5957	6,1	102,24	13,017
Nach Absorption der CO_2	0,5869	6,9	76,3	9,5436
Nach Absorption des CO nicht genau abzulesen				0,5 bis 1,0.

Bei der Explosion schied sich Kohle ab; in der Jodlösung aber kein Jod.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Aethan	6,398	Kohlensäure	3,474	3,216
Sauerstoff	8,006	Kohlenoxyd	8,5–9,0	9,580
Chlor	17,875	Chlor	0,0	0,0.

Auch hier ist etwas mehr Kohlensäure entstanden, als sich bei der Oxydation alles Kohlenstoffs hätte bilden können. Da die gefundenen 3,474 cbcm CO_2 ihr gleiches Volumen O_2 brauchten, so blieben zur Bildung von CO noch 8,006 — 3,474

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

= 4,532 cbcm übrig, welche ihr doppeltes Volumen, also 9,064 cbcm CO, oder ziemlich genau die gefundene Menge liefern konnten. Beide Oxyde des Kohlenstoffs zusammen enthalten so viel Kohlenstoff wie ihr halbes Volumen Aethan, also wie ½ (3,474 + 9,064) = 6,269 cbcm C_2H_6. Es ist also nahezu aller Kohlenstoff verbrannt und nur ein kleiner Theil als Rufs abgeschieden. Das Chlor reichte aber zur Bindung alles Wasserstoffs nicht aus, da dieser 19,194 cbcm, also 1,319 cbcm mehr als vorhanden war, gebraucht hätte. Nach weiter unten mitzutheilenden Versuchen ist daher der kleine Rest des Gases vermuthlich Wasserstoff gewesen.

Propan.

Sauerstoff in einer zur Verbrennung sämmtlichen Kohlenstoffs im Propan zu Kohlensäure ungenügenden Menge.

1.

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Propan	0,4144	7,9	257,34	103,66
Propan + Sauerstoff . .	0,6045	8,7	448,14	262,55.

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
			cbcm	cbcm
Propan + Sauerstoff . .	0,2040	7,8	51,75	10,263
Propan + Sauerstoff + Chlor . . .	0,7554	8,1	51,75	37,958
			Theilstr.*)	
Ausgepumptes Gas . . .	0,6041	6,2	85,84	11,014
Nach Absorption der CO_2	0,6151	5,6	74,3	9,786.

Zur Absorption des Kohlenoxyds.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Anfängliches Volumen .	0,2125	5,7	130,32 **)	7,197
Nach Absorption des CO	0,1537	5,6	45,7	1,826
Demnach würden obige				9,786
ergeben haben : CO				7,302
und Rest				2,483.

---

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

**) 24 Th. = 6,368 cbcm.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Propan	4,041	Kohlensäure	1,229	0,321
Sauerstoff	6,222	Kohlenoxyd	7,302	11,802
Chlor	27,695	verbrannt	11,460	16,164
		Rest	16,235	11,531
Nicht untersuchter Rückstand			2,483	—

Das Ergebnifs dieses Versuches ist denen des vorhergehenden ziemlich analog. Die 4,041 cbcm C_3H_8 hätten ihr dreifaches Volumen an CO und CO_2 liefern können, also 12,123 cbcm, während nur 1,229 + 7,303 = 8,532 cbcm gefunden wurden. Zur Bildung derselben wären 1,229 + $^1/_2$. 7,303 = 4,880 cbcm O_2 erforderlich, so dafs nicht aller Sauerstoff zu CO und CO_2 verbraucht wurde. Der Wasserstoff des Propans würde 16,164 cbcm Cl_2 gebraucht haben, während nur 11,460 cbcm Cl_2 verbrannten. Die Verbrennung war also für alle betheiligten Gase unvollständig, so dafs ein Rest von 2,48 cbcm blieb, der nicht weiter untersucht wurde.

2.

	Druck	Temp.	Beob. V. cbcm	Red. V. cbcm
Mischungseudiometer.				
Propan	0,3153	5,3	179,94	55,590
Propan + Sauerstoff . .	0,4721	6,2	351,64	162,33.
Explosionseudiometer.				
Propan + Sauerstoff . .	0,2140	6,2	51,75	10,830
Propan + Sauerstoff + Chlor . . .	0,6987	6,6	51,75	35,303
Ausgepumptes Gas . . .	0,5807	6,1	88,34	10,964
Nach Absorption der CO_2	0,5720	5,8	69,2	8,470.
Zur Bestimmung des Kohlenoxyds.				
Anfängliches Volumen .	0,5404	4,4	47,04	5,467
Nach Absorption des CO	0,5250	4,4	14,0	1,581
Demnach enthielten obige 8,470 cbcm CO				6,026
Rest				2,444.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Propan	3,709	Kohlensäure	2,494	3,115
Sauerstoff	7,121	Kohlenoxyd	6,021	8,012
Chlor	24,473	{ verbrannt	11,113	14,836
		{ Rest	13,360	9,637
Nicht untersuchter Rückstand			2,444	—

Die Verbrennung war ganz unvollständig; von dem angewandten Sauerstoff finden sich nur 2,494 + ½ . 6,021 = 5,504 cbcm als CO_2 und CO und von dem Chlor nur 11,113 statt 14,836 cbcm als HCl.

Butan.

Sauerstoff in einer zur Verbrennung sämmtlichen Kohlenstoffs im Butan zu Kohlensäure nicht zureichenden Menge.

Erster Versuch.

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Butan	0,4133	5,2	282,64	114,64
Butan + Sauerstoff . .	0,6685	3,7	570,24	376,11.

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
			cbcm	cbcm
Butan + Sauerstoff . .	0,2202	3,8	51,75	11,237
Butan + Sauerstoff + Chlor . . .	0,6658	4,2	51,75	33,932
			Theilstriche*)	
Ausgepumptes Gas . .	0,5805	4,1	96,24	12,027
Nach Absorption der CO_2	0,5757	3,6	69,8	8,666.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds.

Anfängliches Volumen .	0,57745	4,3	33,84	3,767

Nach Absorption des CO nicht genau abzulesen, höchstens 0,5.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Butan	3,425	Kohlensäure	3,361	1,924
Sauerstoff	7,812	Kohlenoxyd etwa	7,5	11,776
Chlor	22,697	{ verbrannt	16,017	17,125
		{ Rest	6,680	5,572
Nicht untersuchter Rückstand etwa			1,1	—

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

So weit die ungenaue Messung des Kohlenoxyds beurtheilen läfst, ist auch hier vom Sauerstoff ein kleiner Theil nicht in den gefundenen Oxyden des Kohlenstoffs enthalten. Vom Kohlenstoff fehlt ebenfalls eine gewisse Menge. Der Wasserstoff ist nahezu, aber auch nicht ganz vollständig von Chlor gebunden worden.

Zweiter Versuch.

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Butan	0,3852	6,7	282,14	106,08
Butan + Sauerstoff . .	0,7166	6,4	616,44	431,65.

Explosionseudiometer.

				cbcm
Butan + Sauerstoff . .	0,2018	7,1	225,35 *)	9,683
Butan + Sauerstoff + Chlor	0,7267	7,9	225,35	34,776
Ausgepumptes Gas . . .	0,5898	6,6	83,84	10,550
Nach Absorption der CO_2	0,53915	7,0	39,14	4,496
Nach Absorption des Sauerstoffs . .	0,5425	7,2	38,64	4,463
Nach Absorption des CO	0,5268	6,9	20,64	2,317.

Im Eudiometer zeigte sich nach der Explosion ein Beschlag eines flüssigen Körpers, wahrscheinlich eines Chlorsubstitutionsproductes.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Butan	2,380	Kohlensäure	6,054	5,088
Sauerstoff	7,304	Kohlenoxyd	2,146	4,432
Chlor	25,093	verbraunt	11,563	11,900
		Rest	13,530	13,193
		Sauerstoff	0,033	—
		Rückstand (nicht untersucht)	2,317	—

Der angewandte Sauerstoff findet sich fast vollständig als Kohlensäure und Kohlenoxyd, zum kleinen Theil auch frei

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

wieder, nämlich 6,054 + ½ . 2,146 + 0,033 = 7,160 cbcm. Kohlensäure und Kohlenoxyd enthalten aber nicht allen Kohlenstoff des Butans; ihre Summe beträgt nur 8,200 statt 9,520 cbcm.

Methyloxyd.

1) Sauerstoff in einer zur Verbrennung sämmtlichen Kohlenstoffs zu Kohlensäure ungenügenden Menge.

Erster Versuch.

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Methyloxyd	0,5200	7,2	393,64	199,42
Methyloxyd + Sauerstoff	0,5961	6,3	480,04	279,71.

Explosionseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	cbcm
Methyloxyd + Sauerstoff	0,1932	7,6	225,35*)	9,258
Methyloxyd + Sauerstoff + Chlor . .	0,7249	7,9	225,35	33,899
Ausgepumptes Gas . . .	0,6180	6,8	119,06**)	16,610
Nach Absorption der CO_2	0,6072	7,1	105,86	14,494
Nach Absorption des Sauerstoffs	0,6030	7,0	105,06	13,964
Nach Absorption des CO	0,5786	8,5	60,70	7,880.

Keine Jodausscheidung. Im Explosionseudiometer fand sich als Beschlag ein fester, weifser, krystallinischer, nicht in Wasser, aber leicht in Aether löslicher Körper, wahrscheinlich Perchloräthan C_2Cl_6.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm
Methyloxyd	6,600	Kohlensäure	2,116
Sauerstoff	2,657	Kohlenoxyd	6,084
Chlor	24,642	Chlor	0,0
		Sauerstoff	0,530
		nicht untersuchter Rückstand	7,880.

---

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

**) 17 Th. = 3,933 cbcm.

Zweiter Versuch.

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Methyloxyd	0,3700	6,7	253,34	91,494
Methyloxyd + Sauerstoff	0,4705	6,7	349,04	160,28

Explosionseudiometer.

				cbcm
Methyloxyd + Sauerstoff	0,2461	7,4	225,35*)	11,798
Methyloxyd + Sauerstoff + Chlor . .	0,7228	6,9	225,35	34,715
Ausgepumptes Gas . . .	0,6309	4,0	129,94	17,653
Nach Absorption der CO_2	0,5702	7,1	81,34	9,877
Nach Absorption des Sauerstoffs	0,5769	6,6	79,14	9,741
Nach Absorption des CO	0,5702	7,0	70,64	8,589.

Der gebliebene Rückstand wurde analysirt :

				Theilstr.
Anfangsvolum	0,2049	6,5	140,62	28,147
Nach Zusatz von O_2 . .	0,5293	7,4	461,42	237,80
Nach der Verpuffung . .	0,4839	7,4	416,92	196,42.

Die Contraction betrug also 41,38, d. i. das anderthalbfache Volum des angewandten Gases, woraus folgt, dafs dieses nur 2 Atom Wasserstoff im Moleculargewicht enthält. Dies gilt vom Acetylen und vom Wasserstoff; da aber zur Bildung von 8,589 cbcm Acetylen nicht genügend Kohlenstoff vorhanden war, so kann das Gas nur freier Wasserstoff gewesen sein. Im Explosionseudiometer bildete sich wieder der krystallinische Beschlag. Jod wurde in U nicht abgeschieden.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm
Methyloxyd	6,734	Kohlensäure	7,776
Sauerstoff	5,064	Kohlenoxyd	1,152
Chlor	22,917	Chlor	0,0
		Sauerstoff	0,136
Rückstand :		Wasserstoff	8,589.

---

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

Nehmen wir statt des Cubikcentimeters den Raum eines Moleculargewichts zur Einheit, so wird der Vorgang dargestellt durch den Ausdruck :

$$6{,}734\ C_2H_6O + 5{,}064\ O_2 + 22{,}917\ Cl_2$$
$$= 7{,}776\ CO_2 + 1{,}152\ CO + 0{,}136\ O_2 + 8{,}589\ H_2 + ?$$

Berechnen wir danach die Atome, so erhalten wir in den angewandten Gasen :

		C		H		O		Cl
6,734 C_2H_6O	=	13,468 C	+	40,404 H	+	6,734 O		
5,064 O_2	=	—		—		10,128 O		
22,917 Cl_2	=	—		—		—		45,834 Cl
in Summa :		13,468 C	+	40,404 H	+	16,862 O	+	45,834 Cl.

In den gemessenen Umsetzungsproducten sind dagegen enthalten :

		C		H	O
7,776 CO_2	=	7,776 C	+		15,552 O
1,152 CO	=	1,152 C	+		1,152 O
0,136 O_2	=				0,272 O
8,589 H_2	=			17,178 H	
in Summa :		8,928 C	+	17,178 H +	16,976 O.

Es wurde also aller Sauerstoff in den Producten der Verbrennung wieder gefunden. Die fehlenden 23,226 H haben sich ohne Zweifel mit eben so viel Chloratomen zu HCl verbunden, wonach (45,834 — 23,226) = 22,608 Cl und (13,468 — 8,928) = 4,540 C als Bestandtheil der nicht gemessenen Umsetzungsproducte sich ergeben. Selbst wenn sich CCl_4 und nicht blofs C_2Cl_6 gebildet hätte, wären dazu nur 4 . 4,540 = 18,160 Cl erfordert worden, zu C_2Cl_6 aber nur 3 . 4,540 = 13,620 Cl. Es erscheint demnach zweifelhaft, wo das fehlende Chlor geblieben. Möglich wäre, dafs sich etwas Phosgen $COCl_2$ gebildet hätte, das als Kohlensäure bestimmt worden, woraus sich auch der etwas zu grofse Befund von Sauerstoff erklären würde.

2) Methyloxyd im Ueberschufs gegen Sauerstoff und Chlor.

Mischungseudiometer (vom vorletzten Versuch).

	Druck	Temp.	Beob. V	Red. V.
Methyloxyd	0,5200	7,2	393,64	199,42
Methyloxyd + Sauerstoff	0,5961	6,3	480,04	279,71.

Explosionseudiometer.

				cbcm
Methyloxyd + Sauerstoff	0,2457	6,9	225,35 *)	11,799
Methyloxyd + Sauerstoff + Chlor . .	0,5036	7,4	225,35	24,141
Ausgepumptes Gas . . .	0,7005	7,1	206,54	30,811
Nach Absorption der CO_2	0,6932	7,7	199,44	29,381
Nach Absorption des Sauerstoffs	0,6941	6,6	198,74	29,429
Nach Absorption des CO	0,6208	4,6	119,74	15,973.

Der Rückstand wurde analysirt und ergab :

				Theilstr.
Anfangsvolum	0,2317	4,1	156,42	35,71
Nach Zusatz von O_2 . .	0,5815	4,6	494,32	282,70
Nach der Explosion . .	0,5230	4,7	447,35	230,02.

Die Contraction 52,68 beträgt auch hier das anderthalbfache Volumen des angewandten Gases. Dieses war also ebenfalls Wasserstoff. Eine Jodausscheidung fand nicht statt.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm
Methyloxyd	8,412	Kohlensäure	1,430
		Kohlenoxyd	13,456
Sauerstoff	3,387	Sauerstoff	0,0
Chlor	12,342	Chlor	0,0
		Wasserstoff	15,973.

Stellen wir hier eine ähnliche Rechnung wie für den vorhergehenden Versuch an, so erhalten wir :

---

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

angewandt :	16,824 C + 50,472 H + 15,186 O + 24,684 Cl
gefunden :	14,886 C + 31,946 H + 16,316 O
Differenz :	1,938 C + 18,526 H — 1,130 O + 24,684 Cl.

Die fehlenden 18,526 H	brauchen zu HCl	. .	18,526 Cl
„ „ 1,938 C	„ „ C_2Cl_6	. .	5,814 Cl
	zusammen		24,340Cl.

Abgesehen von der wohl auf einem Versuchsfehler beruhenden, ein wenig zu grofsen Zahl für den Sauerstoff der Verbrennungsproducte, stimmen diese Zahlen gut zusammen. *Bei der Verbrennung mit wenig Sauerstoff und viel Chlor liefert der Methyläther wenig Kohlensäure, viel Kohlenoxyd, viel Chlorwasserstoff und eine nicht ganz unerhebliche Menge von Perchloräthan, während viel Wasserstoff unverbrannt im freiem Zustand übrig bleibt.*

Unter der wohl nicht zu bezweifelnden Voraussetzung, dafs auch in dem ersten der drei Versuche der nicht analysirte Rückstand nach der Absorption des Kohlenoxyds aus Wasserstoff bestand, liefern die drei Versuche, auf je 1 Vol. Methyloxyd berechnet, folgende Zahlen :

Angewandt			Erhalten				
C_2H_6O	O_2	Cl_2	CO_2	CO	H_2	Cl_2 an H_2	Cl_2 an C
1	0,40	3,74	0,32	0,93	1,19	1,81	1,93
1	0,75	3,40	1,15	0,17	1,28	1,73	1,67
1	0,40	1,47	0,17	1,60	1,90	1,10	0,37.

Je mehr es an Sauerstoff fehlt, desto weniger Kohlensäure und desto mehr Kohlenoxyd wird gebildet. Mag das Chlor zur Verbrennung alles Wasserstoffs zu Salzsäure ausreichen oder nicht, immer geht ein erheblicher Theil desselben an den Kohlenstoff und zwar um so mehr, je mehr Chlor vorhanden ist. Der Wasserstoff bleibt zum grofsen Theil im isolirten Zustand übrig.

Chlormethyl.

Sauerstoff in einer zur Verbrennung sämmtlichen Kohlenstoffs im Chlormethyl zu Kohlensäure ungenügenden Menge.

Mischungseudiometer.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Chlormethyl	0,4695	4,7	355,34	164,03
Chlormethyl + Sauerstoff	0,5615	4,8	443,89	244,94.

Explosionseudiometer.

			cbcm	cbcm
Chlormethyl + Sauerstoff	0,2460	4,5	51,75	12,525
Chlormethyl + Sauerstoff + Chlor . .	0,5999	4,7	51,75	30,521
Ausgepumptes Gas . . .	0,5566	4,8	65,79*)	7,863
Nach Absorption der CO_2	0,5690	3,0	55,0	6,7635
Nach Absorption des CO nicht genau abzulesen, etwa				0,5 bis 1,0.

	Angewandt cbcm		Gefunden cbcm	Berechnet cbcm
Chlormethyl	8,387	Kohlensäure	1,099	1,099
Sauerstoff	4,138	Kohlenoxyd	5,7 bis 6,3	6,079
Chlor	17,996	verbrannt	7,257	7,177
		Rest	10,739	10,819.

Obschon der Sauerstoff nicht einmal zur Verbrennung alles Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd völlig ausreichte, ist doch etwa ein Viertel desselben zu Kohlensäure verbrannt und ein entsprechender Theil des Chlormethyls unverbrannt geblieben. Die Zersetzung scheint gemäfs nachstehender Gleichung erfolgt zu sein, welcher die oben als „berechnet" angegebenen Zahlen entsprechen :

$$1\ CH_3Cl + 0{,}49\ O_2 + 2{,}15\ Cl_2$$
$$= 0{,}13\ CO_2 + 0{,}72\ CO + 2{,}57\ HCl + 1{,}29\ Cl_2 + 0{,}14\ CH_3Cl.$$

Trotz des Ueberschusses an Chlor ist also Wasserstoff in Verbindung mit dem Theil des Kohlenstoffs übrig geblieben, welcher keinen Sauerstoff mehr vorfand. Es scheint demnach hier das Chlor nur so weit eingegriffen zu haben, als der Sauerstoff schon die Verbindung des Wasserstoffs mit dem

*) 18 Th. = 3,933 cbcm.

Kohlenstoff aufgehoben hatte. Wäre auch das übrig gebliebene Chlormethyl zu Salzsäure und Chlorkohlenstoff zersetzt worden, so hätten etwa 3 cbcm Chlor mehr verschwinden müssen, als in Wirklichkeit verbraucht wurden.

Die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen haben folgende Ergebnisse geliefert.

Wird ein Kohlenwasserstoff, welcher nur im Licht von Chlor angegriffen wird, mit überschüssigem Sauerstoff und überschüssigem Chlor im Dunkeln zusammengebracht und die Mischung durch den Funken entzündet, so verbrennt glatt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure und aller Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. Es geht weder Chlor an den Kohlenstoff, noch Sauerstoff an den Wasserstoff.

Reicht bei überschüssigem Sauerstoff das Chlor nicht hin zur Verbrennnng sämmtlichen Wasserstoffs zu Chlorwasserstoff, so wird der Rest des Wasserstoffs zu Wasser verbrannt.

Reicht bei überschüssigem Chlor der Sauerstoff nicht aus zur Verbrennung sämmtlichen Kohlenstoffs zu Kohlensäure, so entsteht neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd, und zwar um so mehr, je weniger Sauerstoff vorhanden ist. Es bildet sich in der Regel etwas mehr Kohlensäure, als bei einer möglichst gleichförmigen Vertheilung des Sauerstoffs auf den vorhandenen Kohlenstoff hätte entstehen können, so daſs letzterer nicht ganz vollständig in den Verbrennungsproducten erscheint. Was aus diesem fehlenden kleinen Theil wird, habe ich nicht sicher ermittelt; es scheint, daſs er mit Wasserstoff (vielleicht zugleich mit Chlor) verbunden bleibt; denn es wird in der Regel etwas weniger Chlor verbrannt, als für sämmtlichen Wasserstoff erfordert würde.

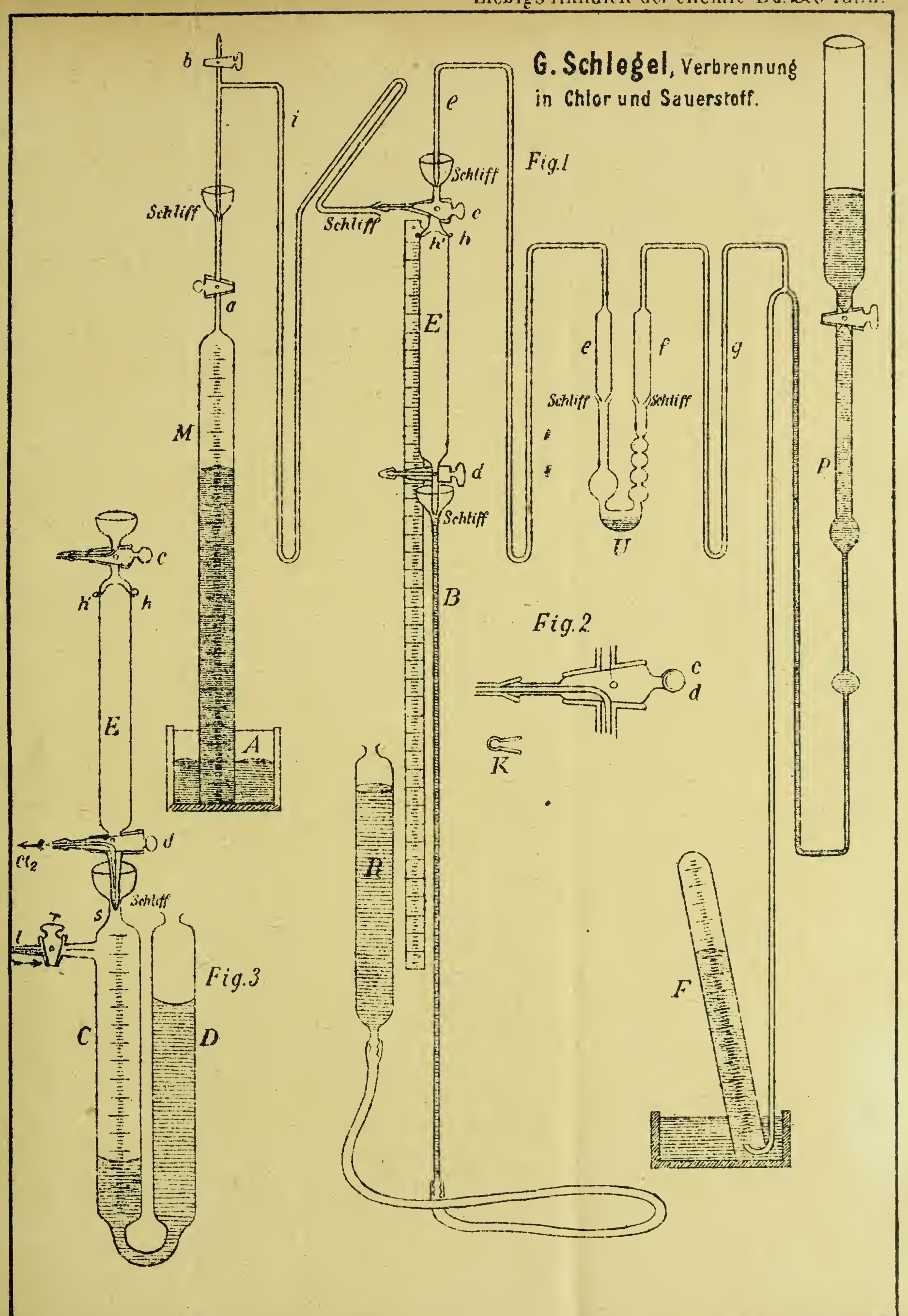
Reicht weder Chlor noch Sauerstoff aus, so wird Kohle abgeschieden und die Verbrennung bleibt unvollständig.

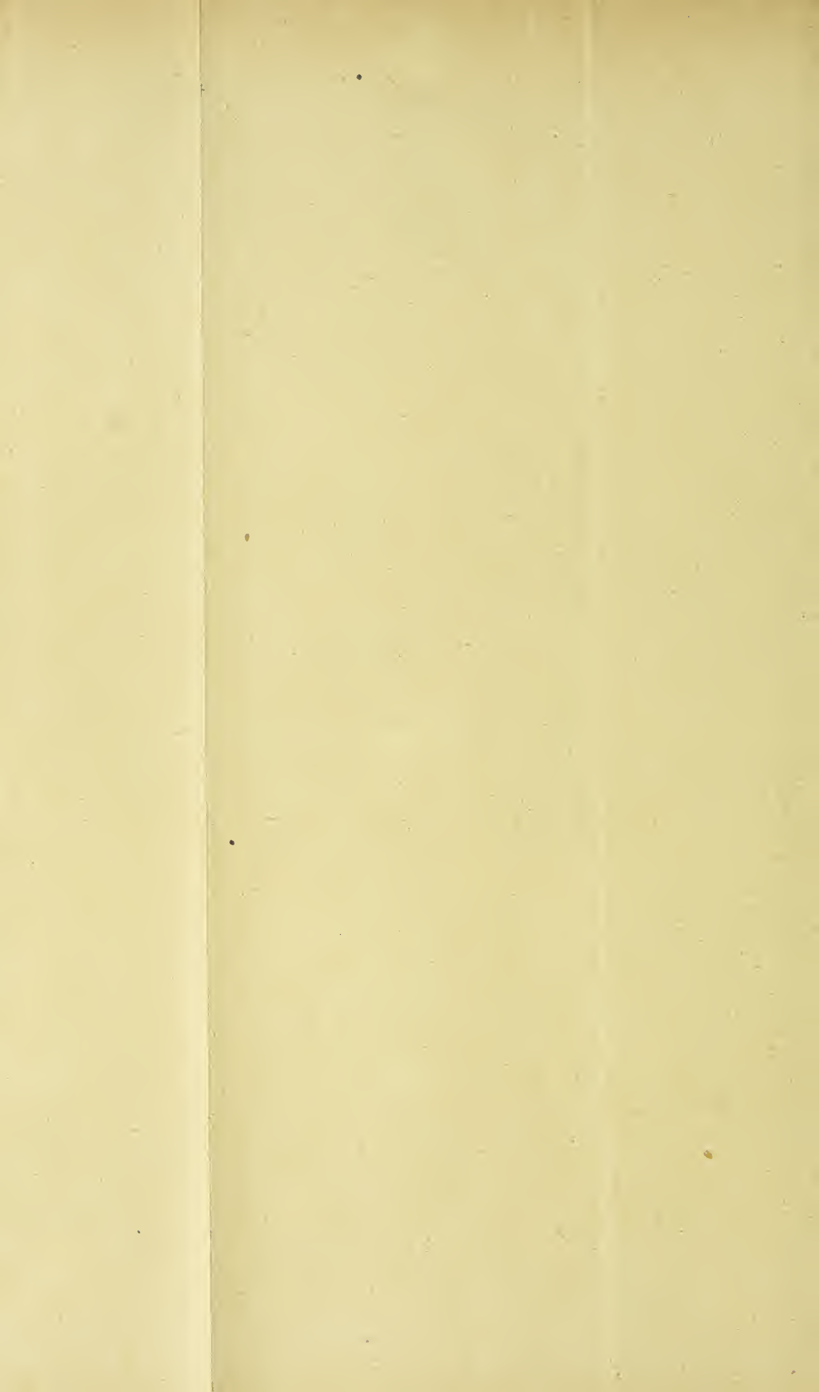
Aehnlich wie die Kohlenwasserstoffe verhalten sich auch

Chloride und Oxyde derselben, indem auch sie ihren Kohlenstoff an Sauerstoff, den Wasserstoff an Chlor abgeben. Eine Folge dieses Verhaltens ist, dafs bei der Verbrennung mit Sauerstoff das Chlormethyl (und wohl auch seine Homologen) glatt zu Kohlensäure und Salzsäure zerfällt.

Bemerkenswerth sind die allerdings unvollständig gebliebenen Versuche mit Methyloxyd, in denen bei unzureichendem Sauerstoff und wenig überschüssigem oder auch ebenfalls unzureichendem Chlor eine grofse Menge des Wasserstoffs im freien Zustand abgeschieden, das Chlor zu einem nicht unerheblichen Theil vom Kohlenstoff gebunden wurde. In diesen Umsetzungen zeigt sich deutlich der Einflufs der Masse der concurrirenden Stoffe. In den beiden ersten Versuchen, in denen mehr Chlor vorhanden war, als der Wasserstoff zu binden vermocht hätte, theilte sich das Chlor ungefähr gleich zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff; im dritten dagegen, wo weniger Chlor zugesetzt, aber auch weniger nicht an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffs übrig war, wurde das Chlor zum gröfsten Theil vom Wasserstoff gebunden. Die Versuche sind indessen zu wenig zahlreich, als dafs aus ihnen das diesen Massenwirkungen zu Grunde liegende Gesetz abgeleitet werden könnte.

Bemerkenswerth aber ist, dafs in der Vertheilung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff auf Sauerstoff und Chlor keine derartige Massenwirkung nachweisbar ist, wie sie nach dem von Guldberg und Waage aufgestellten Gesetz in Flüssigkeiten stattzufinden pflegt. Allerdings war dieses auch kaum zu erwarten, da die Verpuffung der Gase kein umkehrbarer Procefs ist, wie diejenigen Vorgänge, für welche das Guldberg-Waage'sche Gesetz zutrifft.


G. Schlegel, Verbrennung in Chlor und Sauerstoff.
Fig. 1
Fig. 2
Fig. 3
Schliff
b
i
a
M
A
e
c
h
h'
E
d
B
R
f
g
U
p
F
K
C
D
s
l
Cl_2



Ueber Chrysanilin*);

von *Otto Fischer* und *Georg Körner*.

(Mittheil. aus dem chem. Lab. der Akad. der Wissensch. zu München.)

(Eingelaufen den 25. September 1884.)

Dieser von E. C. Nicholson entdeckte schöne Farbstoff wurde bekanntlich im Jahre 1862 von A. W. Hofmann**) einer ersten wissenschaftlichen Untersuchung unterzogen. Es wurde damals festgestellt, dafs die Basis des Farbstoffs die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_3$ besitzt und zwei Reihen von Salzen bildet, von denen namentlich das schwerlösliche salpetersaure Salz als charakteristisch für die Substanz erkannt wurde. Die Basis wurde damals nicht im krystallisirten Zustand erhalten.

Sieben Jahre später (1869) untersuchte dann Hofmann die Methyl-, Aethyl- und Phenylderivate des Chrysanilins.

Seit diesen Untersuchungen von Hofmann ist das Chrysanilin von wissenschaftlicher Seite wenig mehr beachtet worden, wenn auch einzelne Chemiker, meist im Anschlufs an Arbeiten über Rosanilin, sich über die Constitution seines Begleiters in der Fuchsinschmelze verschiedentlich geäufsert haben.

Da keine dieser früheren Betrachtungen über die Constitution des gelben Farbstoffs durch das Experiment Bestätigung fanden, so halten wir es für überflüssig, hier auf dieselben zurückzukommen. Einzelne von Technikern beobachteten Eigenschaften des Chrysanilins, namentlich seine Beständigkeit in der Hitze und Sublimirbarkeit, finden sich be-

---

*) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 203.

**) A. W. Hofmann, Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1862, 346.

schrieben in Böckmann's „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ (Berlin 1884 bei Julius Springer). Ueberhaupt hat das Chrysanilin wegen seiner Schönheit und Echtheit, und namentlich wegen seiner eminenten Verwendbarkeit zu Combinationsfarben unausgesetzt die Farbchemiker beschäftigt, ohne dafs es bisher gelungen wäre, ein rationelles Verfahren zur Herstellung des Chrysanilins zu finden. Der Farbstoff ist noch immer recht kostbar.

Als im Jahre 1878 Emil und Otto Fischer die Rosanilinfarbstoffe als Triphenylmethanderivate erkannten, war es natürlich, dafs dieselben ihr Augenmerk auch auf den Begleiter des Fuchsins richteten. Sie fanden auch, dafs das Chrysanilin sich insofern dem Rosanilin analog verhält, als es gelang, aus ersterem ebenfalls eine Diazoverbindung zu erzeugen, woraus man auf die Existenz wenigstens eines Amids im Chrysanilin zu schliefsen berechtigt war.

Da es aber damals nicht gelang, durch Zersetzung der Diazoverbindung greifbare Resultate zu erhalten, so blieb die Arbeit vorläufig liegen.

In neuester Zeit wurde die Aufmerksamkeit von neuem auf das Chrysanilin gelenkt durch Untersuchungen über das von Chr. Rudolph entdeckte „Flavanilin“, welches so manche chemisch-physikalische Verwandtschaft mit dem Chrysanilin zeigt. Als daher durch Arbeiten von O. Fischer und Chr. Rudolph, sowie von O. Fischer und E. Besthorn *) nachgewiesen wurde, dafs das *Flavanilin* ein Chinolinfarbstoff ist, schien es bereits sehr wahrscheinlich, dafs auch das Chrysanilin dieser Klasse von Farbstoffen angehöre. Der Eine von uns (F.) unternahm es daher, im Anschlufs an die Arbeiten über das Flavanilin zunächst die Oxydation des Chrysanilins zu studiren, da man ja bekanntlich auf diesem

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 68.

Wege am raschesten dazu gelangt, die Abkömmlinge des Chinolins und Pyridins qualitativ zu erkennen.

Wenn nun auch diese Oxydationsversuche mit Chrysanilin resultatlos blieben, so lieferten analoge Versuche mit dem von W. Claus im hiesigen Laboratorium entdeckten Chrysophenol, einem später zu beschreibenden einfachen Umwandlungsproduct des Chrysanilins, positive Resultate, indem die daraus mit Permanganat erzielte Säure bei der Destillation mit Kalk sich unverkennbar als eine Carbonsäure der Pyridinbasen erwies.

Es schien in Folge dieser Versuche vor Allem wichtig, nochmals das Studium der Diazoverbindung des Chrysanilins aufzunehmen, da man jetzt erwarten durfte, dafs die Muttersubstanz dieses Farbstoffs eine Chinolinbasis sei.

Dieses hat sich nun auch vollauf bestätigt, indem es uns gelang, mittelst der Diazoverbindung des Chrysanilins eine krystallisirbare Basis zu erhalten, welche als „*Phenylacridin*“ erkannt wurde. Der Weg, der zur Erreichung dieses Zieles eingeschlagen wurde, war genau derselbe, auf welchem früher Emil und Otto Fischer vom Rosanilin zum Triphenylmethan gelangt sind. Was letzterer Kohlenwasserstoff für das Rosanilin und seine zahlreichen Abkömmlinge bedeutet, das bedeutet das Phenylacridin für die Gruppe der Chrysanilinfarbstoffe, die vielleicht in der Folge sich ebenso mannigfaltig erweisen, als die des Rosanilins.

Das einfachste Glied der Gruppe, für welches wir den Namen „Chrysanilin“ beibehalten wollen, war somit als Diamidophenylacridin erkannt. Eine weitere Bestätigung dieser Ansicht über die Natur des Chrysanilins wurde durch eine neue synthetische Bildungsweise des gelben Farbstoffs erzielt.

1) *Reindarstellung des Chrysanilins.*

Die Basis des Farbstoffs, der meist als salpetersaures Salz (Phosphin) in den Handel gelangt, wird noch in den neue-

sten Lehrbüchern als ein amorphes, dem frischgefällten chromsauren Blei ähnliches Pulver geschildert. Es gelingt jedoch aus dem heutigen Handelsproduct mit Leichtigkeit krystallisirte Base zu erhalten, wenn man in folgender Weise verfährt:

Phosphin (unser Material war von E. Oehler in Offenbach a. M.) wurde in heifsem Wasser gelöst, darauf die filtrirte Lösung sorgfältig abgekühlt und nun in kalt gehaltene verdünnte Natronlauge allmählich eingetragen. Unter diesen Verhältnissen scheidet sich die Basis in hellgelben, leicht auswaschbaren Flocken ab, während sie beim raschen Eintragen der Phosphinlösung in Natronlauge in harzigen Klumpen gefällt wird, welche stets erhebliche Mengen von salpetersaurem Chrysanilin einschliefsen.

Die abcolirte und ausgewaschene Base wird hierauf bei 100° in Schalen getrocknet, wobei sie zu einem weichen Harz zusammenschmilzt. Nach dem Erkalten läfst sich die Masse leicht pulverisiren. Das Pulver wird hierauf in kleinen Mengen in siedendes Benzol eingetragen resp. mit Benzol am Rückflufskühler ausgekocht. Aus der sehr verdünnten Benzollösung scheiden sich in der Regel nach einigen Stunden gelbe, meist concentrisch gruppirte Krystallaggregate oder Krusten der Benzolverbindung des Chrysanilins ab. Bei weiterer Concentration erhält man gelbe krystallinische Massen von viel niedrigerem Schmelzpunkt (Homologe) als die ersten. Die letzte Mutterlauge enthält harzige Körper.

Die Benzolverbindung wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus reinem Benzol in prachtvollen goldgelben Blättchen erhalten. Sie verliert ihren Benzolgehalt ziemlich leicht, namentlich beim Erwärmen. In Folge dessen zeigt auch die Verbindung, wenn man sie im Capillarröhrchen langsam erhitzt, den Schmelzpunkt des Chrysanilins (267 bis 270°), indem das Benzol entweicht; taucht man dagegen ein Röhrchen mit gepulverter Benzolverbindung in ein auf 150 bis 160°

erwärmtes Bad, so schmilzt die Substanz momentan zu einer braunen Flüssigkeit unter Benzolentwicklung.

Zur Analyse wurde die Verbindung noch einen Tag über Schwefelsäure getrocknet.

0,1658 g gaben 0,4992 CO_2 und 0,923 H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3 + C_6H_6$	Gefunden
C	82,6	82,15
H	5,8	6,18.

Aus dieser Benzolverbindung läfst sich Chrysanilin leicht in folgender Weise in prächtigen Krystallen gewinnen. Man löst in kochender verdünnter Schwefelsäure, treibt das abgeschiedene Benzol mit den Wasserdämpfen über, fällt dann wieder mit Natronlauge und krystallisirt nun aus etwa 50-procentigem Alkohol um. So werden prächtige lange goldgelbe Nadeln oder flache spiefsförmige, oft gelbbraun gefärbte Krystalle gewonnen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,2328 g verloren bei 110 bis 120° 0,0257 g an Gewicht.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	11,2	11,04.

0,158 g bei 120° getrocknet gaben 0,4636 CO_2 und 0,0754 H_2O.

0,2405 g ebenso lieferten 32 cbcm N bei 721 mm Barom. und 19°.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{19}H_{15}N_3$	$C_{20}H_{17}N_3$	
C	80,0	80,27	80,02
H	5,26	5,68	5,3
N	14,74	14,05	14,8.

Die Substanz sintert in Folge ihres Krystallwassergehaltes beim Erwärmen auf circa 150° zusammen, wird später wieder fest und schmilzt nun bei 267 bis 270°.

Die vollkommen reine Base ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, ihre Homologen (Chrysotoluidine) dagegen viel leichter, so dafs beim directen Krystallisiren der Rohbase aus Alkohol eine Reindarstellung sehr schwierig ist, weshalb auch die zwar umständliche, doch sicher zum Ziele führende Reinigungs-

methode mittelst der Benzolverbindung in Anwendung gebracht wurde.

Ob Chrysanilin vollkommen rein ist, läfst sich daran leicht erkennen, dafs eine Probe mit verdünnter Natronlauge gekocht nicht zusammenballt, im Gegentheil mufs dabei die Base dichter krystallinisch werden, während das unreine Product beim Erwärmen mit Natronlauge zusammenbackt.

Aus dem von uns in Anwendung gebrachten Phosphin erhielten wir etwa 50 pC. krystallisirte Basen; hiervon war die Hälfte reines Chrysanilin, während der andere Theil, welcher in Alkohol sowie Benzol viel leichter löslich war, wahrscheinlich die nächsten Homologen darstellte. Letztere Antheile waren, wie der stark variirende Schmelzpunkt zeigte, Gemische. Einmal jedoch erhielten wir daraus sehr schöne, in hellgelben Warzen anschiefsende Krystalle vom Schmelzpunkt 170°, welche vielleicht als ein reines Homologes des Chrysanilins anzusprechen sind. Chrysanilin ist sehr beständig in der Hitze und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt unter Ausstofsen eines rothen Dampfes. Erhitzt man gröfsere Mengen, so verkohlt viel Substanz.

Die Salze des Chrysanilins, welche bekanntlich A. W. Hofmann genauer untersucht hat, fanden wir in Uebereinstimmung mit den Angaben desselben. Bezüglich des auch von uns dargestellten Diacetylchrysanilins, welches inzwischen R. Anschütz ausführlich beschrieben hat, verweisen wir auf dessen Abhandlung*). Bemerken wollen wir jedoch hierbei, dafs es zur Acetylirung reinen Chrysanilins nicht nöthig ist, unter Druck auf 140° zu erhitzen, wie R. Anschütz angiebt, sondern dafs einfaches Erwärmen am Rückflufskühler auf 100° genügt.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 433.

Einwirkung von Salzsäure auf Chrysanilin.

Vor etwa 2 Jahren hat Hr. William Claus im hiesigen Laboratorium die bemerkenswerthe Thatsache gefunden, dafs Chrysanilin mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf 160° erhitzt einen glatten Austausch eines Amids gegen Hydroxyl erleidet. Hr. Claus, der zur Technik übertrat, war verhindert seine Arbeit weiterzuführen und überliefs uns freundlichst die weitere Behandlung der bezeichneten Reaction.

Chrysophenol. — Wird Chrysanilin mit etwa der achtfachen Menge concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 160 bis 180° unter Druck erhitzt, so finden sich nach dem Erkalten in den Röhren neben Salmiak lange prächtige rothe Prismen des salzsauren Salzes der neuen Verbindung abgeschieden. Man nimmt den Röhreninhalt mit Wasser auf und trägt die Lösung in sehr verdünnte Natronlauge ein, worin sich der neue Körper löst, während etwa unzersetztes Chrysanilin zurückbleibt. Aus der alkalischen Lösung erhält man das Chrysophenol durch genaues Neutralisiren mit Salzsäure als gelbrothen Niederschlag. Die Substanz ist wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Aether und in Benzol, sehr leicht in Alkohol. Man krystallisirt dieselbe zweckmäfsig aus 90 procentigem Alkohol. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung erhält man das Phenol in Krusten oder warzenförmigen Krystallen, zuweilen auch in feinen Nadeln. Aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol erhält man gröfsere Krystalle.

Zur Reindarstellung des Chrysophenols kann man auch mit Vortheil zunächst das salzsaure oder schwefelsaure Salz desselben, welche beide sehr hübsch krystallisiren, darstellen, letztere mit Sodalösung zersetzen und nun aus Alkohol die abgeschiedenen rothen Flocken umkrystallisiren.

Die aus verdünntem Alkohol krystallisirte Substanz verlor beim Trocknen auf 120° 2 Mol. Krystallwasser.

0,7533 g verloren 0,0789 H_2O = 10,4 pC.; für $C_{19}H_{14}N_2O + 2H_2O$ berechnen sich 11,1 pC.

0,163 g bei 120° getrocknet lieferten 0,4739 CO_2 und 0,083 H_2O.
0,169 „ „ „ „ „ 0,4926 „ „ 0,0760 „
0,3186 „ „ „ „ „ 26,5 cbcm N bei 9° und 716 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	79,7	79,3	79,5
H	4,89	5,6	5,0
N	9,79	9,4	—

Das Chrysophenol entsteht aus Chrysanilin nach folgender Gleichung:

$$C_{19}H_{15}N_3 + HCl + H_2O = C_{19}H_{14}N_2O + NH_4Cl.$$

Das Phenol zeigt noch in mancher Beziehung seine nahe Verwandtschaft mit Chrysanilin; wie letzteres ist dasselbe ein gelber Farbstoff und eine starke Basis. Das Chrysophenol ist unlöslich in kohlensauren Alkalien, leicht in verdünnter Kali- oder Natronlauge. Aus diesen alkalischen Lösungen werden durch überschüssige concentrirte Natron- oder Kalilauge die Alkalisalze gefällt.

Mit Säuren bildet die Substanz zwei Reihen von Salzen, die sich schon durch die Farbe unterscheiden. Löst man z. B. die Substanz in heifser concentrirter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten schöne gelbrothe Nadeln des in kalter Salzsäure schwerlöslichen zweifach-sauren Salzes ab. Krystallisirt man diese rothen Nadeln wiederholt aus Wasser, so verändert sich successive die Farbe; unter Verlust von Salzsäure bilden sich hellgelbe warzenförmige Krystallaggregate. Gegen Schwefelsäure verhält sich die Substanz ganz ähnlich wie gegen Salzsäure.

Das *Platinsalz*, durch Vermischen einer heifsen Lösung von Chrysophenol in Salzsäure mit Platinchlorid erhalten, bildet gelbe krystallinische Flocken.

Essigsäureanhydrid vermag Chrysophenol in eine krystallisirbare Acetylverbindung umzuwandeln.

Salpetrige Säure wirkt auf Chrysophenol unter Bildung einer gelben Diazoverbindung ein.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, erhält man durch Oxydation von Chrysophenol mit Permanganat in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur eine krystallisirende Säure, welche mit Kalk destillirt Pyridin liefert. Wir hofften anfangs, durch Untersuchung dieses Oxydationsprocesses einen Einblick in die Constitution des Chrysanilins zu gewinnen; da jedoch alsbald ein anderer sichererer Weg zur Aufklärung der Constitution des Farbstoffs gefunden wurde, so haben wir eine genaue Untersuchung der Oxydationsproducte des Chrysophenols nicht weiter durchgeführt.

Phenylacridin aus Chrysanilin.

Wie bereits erwähnt, war die Beobachtung, dafs Chrysanilin eine Diazoverbindung giebt, schon vor längerer Zeit von E. und O. Fischer gemacht worden. Es wurde damals auch eine Stickstoffbestimmung des Diazogoldsalzes nach der Methode von Griefs ausgeführt. Die durch Kochen mit Wasser entwickelte Stickstoffmenge entsprach annähernd der Annahme zweier Amidogruppen im Chrysanilin.

Wir haben nun diese Versuche wieder aufgenommen. Es gelang, uns durch Zersetzen der Diazoverbindung mit Alkohol die Muttersubstanz des gelben Farbstoffs zu erhalten, welche wir als „*Phenylacridin*“ erkannten.

Wir arbeiteten zunächst mit Rohbase, durch Fällen von Handelsphosphin mit Natronlauge erhalten. Die Ueberführung der Base in Phenylacridin wurde in derselben Weise bewerkstelligt, wie die von E. und O. Fischer bewirkte Umwandlung des Leukanilins in Triphenylmethan.

Je 10 g Rohchrysanilin wurden in 50 g concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit etwa 4 g Wasser vermischt war, gelöst und nun wurde in die gutgekühlte Lösung so lange ein Strom von salpetriger Säure eingeleitet, bis nach kräftigem Umschütteln des Kolbens durch den Geruch ein deutlicher Ueberschufs an salpetrigsaurem Gas bemerkbar war. Beim Einleiten der salpetrigen Säure in die Chrysanilinlösung beobachtet man nach wenigen Augenblicken eine Veränderung in der Farbe der Lösung; die vorher intensiv grüne Fluorescenz verschwindet, die Farbe geht in hellgelb über. Nachdem die überschüssige salpetrige Säure durch einen kräftigen Luftstrom abgetrieben war, wurde nunmehr die Lösung der Diazoverbindung tropfenweise in 600 g siedenden absoluten Alkohol eingetragen. Die Zersetzung erfolgt unter lebhafter Stickgasentwicklung sehr rasch. Die Lösung des Zersetzungsproducts erscheint von intensiv gelbgrüner Fluorescenz. Nachdem der Alkohol abdestillirt ist, verdünnt man die Lösung mit Wasser, filtrirt von braunen harzigen Abscheidungen ab und fällt nun die Basen mit Natronlauge. Man erhält so die Zersetzungsproducte des Diazochrysanilins in Form von röthlich gefärbten Flocken, aus denen durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln kaum erhebliche Mengen an Krystallen des Phenylacridins zu erlangen sind. Wir destillirten daher die Masse direct mit gespanntem Wasserdampf. Zu diesem Zweck wurde die mit Natronlauge übergossene Substanz im Oelbad auf 200° erhitzt und nun ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet. Man läfst allmählich die Temperatur des Oelbades auf 250° steigen. Das Phenylacridin nebst anderen, wahrscheinlich homologen Basen geht so nach und nach als dickes gelbes Oel über, welches im vorgelegten Kühler zum Theil erstarrt. Zur Reindarstellung wurde die Substanz durch Abpressen von ihren öligen Beimengungen befreit, dann mehreremale aus Alkohol umkrystal-

lisirt. Wir erhielten so prächtige glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 181°.

Schon die qualitative Untersuchung unseres Körpers ergab ihre Identität mit dem von den Herren Bernthsen und Bender*) aus Benzoësäure und Diphenylamin erhaltenen „Phenylacridin".

Abgesehen von der für die Acridine so charakteristischen Fluorescenz der sauren Lösungen zeigte unsere Substanz auch alle übrigen Eigenschaften des von Bernthsen und Bender ausführlich beschriebenen Phenylacridins. Sehr leicht erhältlich war das in schönen gelben Nadeln krystallisirende, in Salpetersäure schwerlösliche salpetersaure Salz.

Zur Identificirung haben wir auch das Hydroderivat des von uns erhaltenen Phenylacridins dargestellt. Auch für diese Substanz fanden wir dieselben Eigenschaften, wie Bernthsen und Bender für ihr aus synthetischem Phenylacridin dargestelltes Hydrophenylacridin. Den Schmelzpunkt beobachteten wir bei 164°.

Zur Analyse haben wir unser reinstes Phenylacridin bei 110° getrocknet.

0,1828 g gaben 0,598 CO_2 und 0,089 H_2O.

0,1898 g „ 9,5 cbcm N bei 13° und 708 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{13}N$	Gefunden
C	89,41	89,2
H	5,1	5,4
N	5,49	5,5.

Die Menge des aus rohem Chrysanilin erhaltenen Phenylacridins war jedoch ziemlich gering, indem aus 10 g nur 1 g reines Phenylacridin gewonnen wurde. Die oben erwähnten öligen Beimengungen, welche sich chemisch genau verhalten

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1809; sowie diese Annalen **224**, 12.

wie Phenylacridin und wohl Homologe desselben sind, machten einen beträchtlichen Theil aus, schliefsen auch noch viel Phenylacridin ein, da sich nach wochenlangem Stehen aus dem Oel noch Krystalle abscheiden.

Es schien daher geboten, um sichere Schlüsse über die Zugehörigkeit des Chrysanilins zum Phenylacridin ziehen zu können, denselben Versuch der Zersetzung des Diazochrysanilins mit reiner krystallisirter Farbbase anzustellen.

In der That erhält man aus letzterer auch weit befriedigendere Resultate. Aus 3 g bei 267 bis 270° schmelzendem Chrysanilin wurde etwas mehr als 1 g reines Phenylacridin, gleich 40 pC. der Theorie gewonnen. Bedenkt man die Thatsache, dafs bei der Zersetzung der Diazoverbindung stets etwas Harz gebildet wird, sowie auch immer kleine Mengen von Phenolen, wie sich mit Natronlauge leicht nachweisen läfst, so kann man immerhin mit solcher Ausbeute zufrieden sein.

Man ist nach alledem berechtigt, das Chrysanilin als Diamidophenylacridin zu betrachten.

Entstehungsweise des Chrysanilins in der Fuchsinschmelze.

Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin, Ortho- und Paratoluidin bildet sich das Chrysanilin in geringer Menge neben Fuchsin, es ist daher stets ein Begleiter des letzteren und läfst sich selbst in manchem krystallisirten Fuchsin noch leicht nachweisen. Nicht alle Fuchsinverfahren liefern gleiche Quantitäten an Chrysanilin. So läfst sich beim Nitrofuchsinprocefs viel weniger Gelb isoliren, als beim Arsensäure- oder Quecksilbersalzprocefs. Die Reindarstellung des gelben Farbstoffs aus den Fuchsinmutterlaugen ist eine umständliche, sie basirt hauptsächlich auf der Schwerlöslichkeit des Nitrats in Salzlösungen (Kochsalz, Chlorkalium u. s. w.). Fuchsin und Chrysanilin unterscheiden sich auch durch ihr ungleiches Ver-

halten gegen schweflige Säure, Fuchsin bildet die leichtlösliche, beinahe farblose fuchsinschweflige Säure, während Chrysanilinsalz beim Uebergiefsen mit wässeriger schwefliger Säure meist ungelöst bleibt, vielleicht bildet sich dabei ein schwerlösliches schwefligsaures Salz, wie beim Acridin *).

Wie kann man sich nun die Bildung des Chrysanilins neben Fuchsin erklären?

Da der gelbe Farbstoff, wie oben nachgewiesen wurde, als Phenylacridinabkömmling zu betrachten ist, so ist es klar, dafs zu seiner Bildung neben Anilin wenigstens noch eines der beiden Toluidine mitwirkt, genau wie bei der Bildung des Fuchsins. E. und O. Fischer erklärten bekanntlich den Fuchsinprocefs durch die Annahme, dafs sich aus dem Paratoluidin zunächst Paramidobenzaldehyd bilde, welcher letztere mit 2 Mol. Anilinsalz unter Hervorbringung des Triphenylmethanmoleculs reagire. So entsteht dann zunächst Leukanilin. Da nun die letztere Base die sämmtlichen Amidogruppen in der Parastellung enthält, so ist kaum an einen Uebergang des Leukanilins resp. Rosanilins in Chrysanilin zu denken, man müfste denn sogenannte Umlagerungen annehmen.

Es ist daher die Chrysanilinbildung aus Paratoluidin und Anilin, falls eine solche überhaupt stattfindet, nur dann möglich, wenn der Paramidobenzaldehyd neben der sogenannten Paracondensation auch eine Orthocondensation zu bewerkstelligen vermag. Obschon eine solche Annahme, so lange nicht das Experiment entschieden hat, keineswegs als ausgeschlossen betrachtet werden darf, so scheint es doch a priori wahrscheinlicher, dafs in der Fuchsinschmelze der gelbe Farbstoff lediglich aus Orthotoluidin und Anilin entsteht.

Dabei kann der Procefs der Chrysanilinbildung in den ersten Phasen der Reaction analog der Fuchsinbildung ver-

---

*) Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2828.

laufen, indem aus Orthotoluidin und Anilin sich zunächst ein Triamidotriphenylmethan bildet :

$$\underset{1}{CH_3}C_6H_4\underset{2}{NH_2} + 2\,C_6H_5NH_2 - 4\,H = CH(C_6H_4NH_2)_3.$$

In letzterem würde dann mindestens ein Amid zum Methankohlenstoff in der Orthostellung stehen und dieser Körper daher durch Oxydation von vier Wasserstoffatomen in Chrysanilin übergehen.

Eine andere Möglichkeit wäre auch die, dafs der Bildungsprocefs des gelben Körpers analog der Bildung des Phenylacridins aus Benzoësäure und Diphenylamin sich vollzieht. In der Fuchsinschmelze kann ganz gut aus Toluidin Amidobenzoësäure und andererseits aus 2 Mol. Anilin ein Amidodiphenylamin, $C_6H_5NH{-}C_6H_4NH_2$, gebildet werden. Dann wären aber alle Bedingungen zu einer Synthese des Chrysanilins gegeben.

Es ist vorderhand noch zwecklos, sich für die eine oder andere Annahme zu erklären, da sie alle durch das Experiment zu realisiren sind.

Neue Synthese des Chrysanilins.

Unsere Ansichten über die Constitution des Chrysanilins haben wir des Weiteren bestätigt gefunden durch die im Folgenden beschriebene neue Bildungsweise des Farbstoffs.

Wird Orthonitrobenzaldehyd mit Anilinsalzen und wasserentziehenden Mitteln behandelt, so läfst sich nach den von Edw. Renouf*) im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen ein Nitrokörper gewinnen, welcher bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure ein dem Paraleukanilin isomeres Triamidotriphenylmethan liefert.

In letzterer Substanz ist mit Sicherheit nur bei einer Amidogruppe die Stellung zum Methankohlenstoff bestimmt. Da man jedoch bei den zahlreichen Aldehydcondensationen

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1304.

mit aromatischen Basen bisher stets gefunden hat, dafs der Aldehydsauerstoff zwei zum Amid in der Parastellung befindliche Wasserstoffatome oxydirt, so ist man nach zahlreich vorhandenen Analogiefällen wohl berechtigt, auch bei der Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Anilin dieselbe Annahme zu machen.

Herr Renouf hat daher auch seinen Körper als Orthodiparatriamidotriphenylmethan bezeichnet.

Wir haben nun gefunden, dafs diese letztere Substanz durch Oxydation mittelst Arsensäure in Chrysanilin überzugehen vermag.

1 Th. salzsaures Salz der Renouf'schen Base wurde mit 3 Th. syrupförmiger Arsensäure im Oelbad erhitzt. Schon bei 130° tritt allmählich Farbstoffbildung ein, indem die Masse braun wird. Man erhitzt nun, nachdem man die Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde nicht über 150° steigen läfst, zuletzt rasch einige Minuten auf 180°. Die dabei erhaltene klare dunkelbraune Schmelze wird mit heifsem Wasser ausgekocht. Die filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Natronlauge gelbbraune Flocken ab. Zur Reindarstellung des Farbstoffs löst man in verdünnter Salzsäure und versetzt mit einer concentrirten Lösung von Kalisalpeter. Nach einigem Stehen scheidet sich salpetersaures Chrysanilin ab. Das mehrfach gelöste und wieder gefällte Salz wurde schliefslich mit Alkali zersetzt und die Base aus Benzol krystallisirt. Die erhaltenen prächtigen Krystalle der Benzolverbindung waren vollkommen identisch mit Benzol-Chrysanilin. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten und bei 120° getrockneten Substanz wurde bei 268 bis 270° gefunden, also in vollkommener Uebereinstimmung mit Chrysanilin aus Handelsphosphin.

0,1672 g bei 120° getrocknet gaben 0,4898 CO_2 und 0,0798 H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$	Gefunden
C	80,0	79,9
H	5,27	5,3.

Der Bildungsprocefs des Chrysanilins läfst sich durch folgendes Formelbild veranschaulichen :

NH_2 — CH — NH_2 (mit Phenyl an CH) — 4 H = — N — / — C — NH_2, NH_2

Chrysanilin.

Es steht zu erwarten, dafs man diese neue Methode der Chrysanilinbildung zur Herstellung von Derivaten des Farbstoffs benutzen kann. So entsteht z. B. aus Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin ein Gelb, das sich vom Chrysanilin durch die mehr rothe Nüance unterscheidet, vielleicht also Tetramethylchrysanilin.

Ferner läfst sich danach auch eine neue Synthese des Acridins aus Orthoamidodiphenylmethan erwarten.

Wir gedenken diese und ähnliche Synthesen auszuführen.

Die beschriebenen Versuche sind in kurzen Zügen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft unterm 30. Januar dieses Jahres mitgetheilt.

Die später erfolgte Abhandlung von R. Anschütz *) brachte neben anderen Derivaten des Chrysanilins auch die bemerkenswerthe Thatsache, dafs durch Oxydation von Chrysanilin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Acridin entsteht.

Dieses letztere Resultat steht mit unseren Versuchen nicht im Widerspruch; jedoch ist zweifellos die Oxydation des Chrysanilins bis zum Acridin ein sehr complexer Vorgang. Man kann sich denken, dafs das Diamidophenylacridin unter Abspaltung aller Ammoniakreste und Oxydation des Phenyls zunächst eine Acridincarbonsäure bildet, woraus dann Acridin entsteht.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 433.

Ueber Traubensäure aus Fumarsäure und die Calciumsalze der vier isomeren Weinsäuren;

von *Richard Anschütz.*

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 1. September 1884.)

Durch den Nachweis, dafs Fumarsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Traubensäure, Maleïnsäure dagegen in inactive Weinsäure übergeht, ist die Vermuthung berechtigt, dafs analoge Ursachen die Isomerie von Fumarsäure und Maleïnsäure und die Isomerie von Traubensäure und inactiver Weinsäure veranlassen. Es ist früher in der von Aug. Kekulé und mir publicirten Abhandlung: „Ueber Tanatar's Bioxyfumarsäure" *) gezeigt worden, dafs nach Bodewig's Messungen die Traubensäure aus Fumarsäure krystallographisch identisch ist mit der Traubensäure aus Rechtsweinsäure. Aber es ist sehr wohl denkbar, dafs zwei krystallographisch identische Traubensäuren verschiedener Herkunft existiren, von denen sich die eine in Links- und Rechtsweinsäure zerlegen läfst, die andere nicht. Noch liegen über organische Substanzen, welche, selbst optisch inactiv, in optisch active Substanzen spaltbar sind, zu wenige Erfahrungen vor, als dafs man sich in einem solchen Fall mit dem Nachweis der krystallographischen Identität der unzerlegten Substanzen verschiedener Herkunft begnügen dürfte. Es schien mir daher nöthig zu versuchen, ob sich die Traubensäure aus Fumarsäure wie die gewöhnliche Traubensäure gleichfalls in Links- und Rechtsweinsäure spalten läfst.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2160.

I. *Zerlegung der Traubensäure aus Fumarsäure in Links- und Rechtsweinsäure.*

Zur chemischen Unterscheidung einer Lösung von Traubensäure, von Linksweinsäure und von Rechtsweinsäure dienen bekanntlich Lösungen von rechtsweinsaurem Calcium und linksweinsaurem Calcium. So wenig auch links- und rechtsweinsaures Calcium in Wasser löslich sind, das traubensaure Calcium ist noch beträchtlich unlöslicher. Während traubensaures Natriumammonium die Eigenschaft besitzt, sich beim Krystallisiren aus wässeriger Lösung in links- und rechtsweinsaures Natriumammonium zu spalten, verhalten sich die Calciumsalze der Links- und Rechtsweinsäure analog den freien Säuren selbst. Bekanntlich bildet sich beim Vermischen einer concentrirten Lösung von Linksweinsäure mit einer concentrirten Lösung von Rechtsweinsäure unter Erwärmung Traubensäure, ebenso scheidet sich, wenn eine Lösung von linksweinsaurem Calcium mit einer Lösung von rechtsweinsaurem Calcium versetzt wird, traubensaures Calcium ab. Ein Niederschlag von traubensaurem Calcium entsteht auch in Lösungen links- resp. rechtsweinsaurer Alkalisalze, sobald sie mit der kalt gesättigten Lösung von rechts- resp. linksweinsaurem Calcium vermischt werden.

Aus einer Lösung des Natriumammoniumsalzes der gewöhnlichen Traubensäure können sich drei Arten von Krystallen abscheiden:

traubensaures Natriumammonium,
rechtsweinsaures Natriumammonium,
linksweinsaures Natriumammonium.

Um mit Hülfe einer Lösung von linksweinsaurem Calcium und einer zweiten Lösung von rechtsweinsaurem Calcium zu entscheiden, welcher der drei Säuren ein aus einer Lösung von traubensaurem Natriumammonium ausgeschiedener Krystall angehört, befreit man den zu untersuchenden Krystall durch

Abspritzen mit destillirtem Wasser sorgfältig von anhängender Mutterlauge und löst ein Krystallsplitterchen in wenig Wasser auf; man theilt die Lösung in zwei Theile, versetzt den einen mit etwa 3 cbcm einer Lösung von rechtsweinsaurem Calcium, den anderen mit einer Lösung von linksweinsaurem Calcium und läfst einige Zeit stehen. Dann sind drei Fälle möglich :

1. In beiden Proben bildet sich ein Niederschlag von traubensaurem Calcium.
2. In der mit linksweinsaurem Calcium versetzten Probe entsteht ein Niederschlag, während die mit rechtsweinsaurem Calcium versetzte Probe klar bleibt.
3. In der mit rechtsweinsaurem Calcium versetzten Probe entsteht ein Niederschlag, während die mit linksweinsaurem Calcium versetzte Probe klar bleibt.

Im ersten Fall war der untersuchte Krystall traubensaures Natriumammonium, im zweiten Fall rechtsweinsaures Natriumammonium, im dritten Fall linksweinsaures Natriumammonium.

Von der früher aus Fumarsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnenen Traubensäure standen mir noch 2,5 g zur Verfügung, die in das Natriumammoniumdoppelsalz umgewandelt wurden. Die Lösung schied Krystalle ab, unter denen sich mit Hülfe der beschriebenen Reactionen Krystalle sowohl von linksweinsaurem, als von rechtsweinsaurem, als auch von traubensaurem Natriumammonium aussuchen liefsen.

Auf chemischem Weg ist folglich nachgewiesen, dafs die Traubensäure aus Fumarsäure, die krystallographisch identisch ist mit der gewöhnlichen Traubensäure, sich wie diese letztere mittelst des Natriumammoniumsalzes zerlegen läfst in Links- und Rechtsweinsäure.

Es blieb übrig, diesen chemischen Nachweis gleichfalls krystallographisch zu führen, eine Aufgabe, für deren Lösung ich Herrn Dr. H i n t z e zu ganz besonderem Dank verpflichtet

bin. Unter den Natriumammoniumsalzkrystallen, die mit Traubensäure aus Fumarsäure erhalten waren, fand Herr Hintze einen für die kleine Menge der zur Verfügung stehenden Traubensäure sehr grofsen Krystall von linksweinsaurem Natriumammonium, der 0,63 g wog, also 0,81 g Traubensäure, d. h. 32,4 pC. der angewandten Traubensäure entspricht, zur krystallographischen Untersuchung brauchbar, ferner einige kleine Krystalle von traubensaurem Natriumammonium. Herr Hintze theilte mir über diese Krystalle Folgendes mit :

„Der eine mir vorgelegte Krystall von weinsaurem Natriumammonium, orientirt durch folgende approximative Messungen :

		beobachtet	berechnet *)
p (110) : b (010)	=	130°5′	129°28′
p^2 (210) : p^2 $(2\bar{1}0)$	=	134°5′	135°0′
c (001) : q (011)	=	156°0′	157°13′
p (110) : o (111)	=	123°39′	123°28′

zeigte die Pyramide o (111) hemiëdrisch als rechtes Sphenoïd, gehört also dem in Lösung linksdrehenden Salz an.“

„Einige andere der mir übergebenen Krystalle konnte ich durch Messungen identificiren mit dem von Scacchi beschriebenen monosymmetrischen traubensauren Natriumammonium **). Da diese Krystalle alsbald nach ihrer Entfernung aus der Mutterlauge matt und trübe zu werden begannen, so sind die Messungen zwar auch nur als approximative zu betrachten, doch kann trotzdem die folgende Vergleichstabelle an der Identität mit Scacchi's Salz kaum einen Zweifel übrig lassen :

---

*) auf das von Rammelsberg gegebene Axenverhältnifs a : b : c = 0,8233 : 1 : 0,420.

**) Rendic. d. Acc. d. sc. di Napoli 1865. Referirt in Rammelsberg's Handbuch der kryst.-phys. Chemie (Leipzig 1882) II, 106). Axenverhältnifs a : b : c = 2,0278 : 1 : 3,0038. Axenschiefe 85°36′.

a = (100) ∞P∞
c = (001) 0P
p = (110) ∞P
o′ = ($\bar{1}$11) +P
n = (211) 2P2
r = (101) P∞

	Hintze	Scacchi
p (110) : p (1$\bar{1}$0) =	53°24′	52°38′
p (110) : a (100) =	116°42′	116°19′
c (001) : r (101) =	126°35′	127°1′
c (001) : o′ ($\bar{1}$11) =	105°10′	104°52′
o′ ($\bar{1}$11) : p ($\bar{1}$10) =	163°57′	163°11′
c (001) : n (211) =	105°30′	106°3′.

„Die Krystalle zeigten Streifung parallel der Kante ac, wie es Scacchi von den seinigen angiebt.“

„Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und im Sinne der Basis etwa 12° gegen die Querfläche geneigt. Der scheinbare Winkel der optischen Axen beträgt für weifses Licht etwa 60°. Doppelbrechung stark; der Charakter derselben konnte wegen Trübung des Krystalls nicht zuverlässig bestimmt werden.“

Ich habe diese Identificirung der monosymmetrischen traubensauren Natriumammoniumkrystalle, obgleich dieselbe mit dem Beweis der Spaltung der Traubensäure aus Fumarsäure in Links- und Rechtsweinsäure nichts zu thun hat, für der Erwähnung werth gehalten, weil sich in einer „Notiz über Traubensäure“ von Staedel*) folgende Bemerkung findet:

„Beim Versuche, die synthetische Traubensäure (aus Glyoxal und Blausäure) in Rechts- und Linksweinsäure zu zerlegen, wurde eine nicht uninteressante Beobachtung gemacht, die trotz ihrer Unvollständigkeit hier mitgetheilt werden mag. Um zunächst die Verhältnisse aus eigener Anschauung kennen

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1752.

zu lernen, wurde natürliche Traubensäure in ihre beiden Componenten zerlegt. In bekannter Weise stellte man eine Lösung des neutralen Natriumammoniumsalzes dar. Aus dieser Lösung schieden sich nun stets anfänglich grofse, wohlausgebildete Krystalle des monoklinen Systems aus, an denen keine hemiëdrischen Flächen zu bemerken waren und deren Lösung optisch inactiv war; erst in der Mutterlauge dieser Krystalle erschienen die rhombischen Krystalle der beiden weinsauren Natriumammoniumsalze, $C_4H_4O_6NaNH_4 + 4H_2O$, mit den bekannten hemiëdrischen Flächen."

„Als synthetische Traubensäure mit Na_2CO_3 und NH_3 im richtigen Verhältnifs neutralisirt worden und die Lösung zur Verdunstung gestellt war, konnten daraus Krystalle derselben monoklinen Form, sehr grofs und gut ausgebildet, durchaus optisch inactiv erhalten werden."

„Worin der Grund des Auftretens dieser monoklinen Krystalle zu suchen, kann nicht angegeben werden."

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dafs die von Staedel beobachteten monosymmetrischen Krystalle, die sich aus der Lösung von traubensaurem Natriumammonium ausschieden, nichts anderes waren als das von Scacchi untersuchte traubensaure Natriumammonium. Bei den zahlreichen, in grofsem Mafsstab angestellten Spaltungsversuchen der gewöhnlichen Traubensäure, mit denen ich mir das Material zu dem noch nicht abgeschlossenen Studium der Aether der Linksweinsäure verschaffte, habe ich oft Krystalle von traubensaurem Natriumammonium beobachtet. Die Bedingungen der Abscheidung von traubensaurem Natriumammonium sind von Scacchi genau untersucht und neuerdings von Wyrouboff*) erörtert worden.

---

*) Bull. soc. chim. 41, 211.

II. *Die Calciumsalze der vier isomeren Weinsäuren.*

Die Calciumsalze der vier isomeren Weinsäuren sind ungemein charakteristische Niederschläge, die ich bei meinen Studien über diese Säuren sehr häufig darzustellen und zu analysiren Veranlassung hatte. Da sich nun verschiedene Unsicherheiten in den Angaben über die Zusammensetzung und das Aussehen dieser Salze finden, so versuchte ich es, alle vier Calciumsalze in krystallographisch wohl definirten Formen zu erhalten und die Bedingungen, unter denen dies möglich ist, genau festzustellen, damit jeder dieselben ohne Schwierigkeit einzuhalten vermag. Ich erreichte meine Absicht bei den Calciumsalzen der drei Weinsäuren; die Abscheidung des traubensauren Calciums erfolgt so rasch, dafs es mir trotz sehr zahlreicher Versuche nicht gelingen wollte, dasselbe in mefsbaren Krystallen zu gewinnen.

Traubensaures Calcium, $C_4H_4O_6Ca + 4$ aq. Nach meinen Erfahrungen erhält man das traubensaure Calcium immer mit vier Moleculen Krystallwasser; unter dem Mikroscop sieht man je nach der Geschwindigkeit der Abscheidung prismatische Nadeln oder etwas gröfsere Prismen. Obgleich ich das Salz früher bei Gelegenheit der Arbeit über Dioxyfumarsäure öfter durchzuanalysiren hatte, habe ich nochmals 6 g traubensaures Calcium aus reiner Traubensäure und reinem Chlorcalcium bereitet und versucht das Salz in mefsbaren Krystallen zu gewinnen. Es wurde zu diesem Zweck in Salzsäure gelöst und die Lösung auf 100 cbcm verdünnt. Diese Lösung wurde in vier gleiche Theile getheilt und in jedem unter etwas geänderten Bedingungen die Abscheidung des traubensauren Calciums bewirkt.

Portion 1 mit concentrirtem Ammoniak in der Kälte gefällt.

Portion 2 mit verdünntem Ammoniak in der Kälte gefällt (150 cbcm Flüssigkeit).

Portion 3 mit verdünntem Ammoniak in der Wärme gefällt (150 cbcm Flüssigkeit).

Portion 4 mit heifser Ammoniaklösung in der Siedehitze die verdünnte Lösung bis zur alkalischen Reaction rasch versetzt, dann mit heifser Essigsäure angesäuert (150 cbcm Flüssigkeit).

Bei Portion 4 wurden die besten Krystalle von traubensaurem Calcium erhalten, allein auch diese waren nicht mefsbar. In den unter diesen verschiedenen Verhältnissen abgeschiedenen vier Portionen von traubensaurem Calcium wurde das Calcium als Calciumoxyd oder als schwefelsaures Calcium bestimmt.

Portion 1. 0,2322 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,0499 CaO.
Portion 2. 0,2281 g „ lieferten 0,1193 $CaSO_4$.
Portion 3. 0,2153 g „ „ 0,1128 „
Portion 4. 0,2033 g „ „ 0,1062 „

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca + 4 aq$	Gefunden 1.	2.	3.	4.
Ca	15,38	15,35	15,38	15,41	15,36.

Das traubensaure Calcium scheidet sich immer in nadelförmigen prismatischen Kryställchen ab, die vier Molecule Krystallwasser enthalten.

Inactiv-weinsaures Calcium, $C_4H_4O_6Ca + 3 aq$. — Es wurde vor einiger Zeit von Kekulé und mir*) gezeigt, dafs die s. g. Trioxymaleinsäure Tanatar's nichts anderes ist als inactive Weinsäure, ohne dafs es damals gelang, den Identitätsbeweis durch krystallographische Messung eines Trioxymaleïnsäureabkömmlings und des entsprechenden Präparats aus gewöhnlicher inactiver Weinsäure so sicher zu begründen, wie dies durch Bodewig's Messung der Dioxyfumarsäure**) für diese Säure und Traubensäure geschehen war. Kürzlich ist es mir gelungen, die Bedingungen festzustellen, unter denen

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 713.

) Daselbst **13, 2152.

man mit ziemlicher Sicherheit das inactiv-weinsaure Calcium in mefsbaren Krystallen erhalten kann. Man löst 1 g Calciumsalz in Salzsäure auf, verdünnt die Lösung auf 80 cbcm, erhitzt zum Sieden, übersättigt mit zum Sieden erhitztem Ammoniakwasser, wobei nichts ausfallen darf und säuert sofort mit verdünnter siedender Essigsäure an. Hat man nicht zu viel Salzsäure genommen, so ist das eine Gramm Calciumsalz in etwa 100 cbcm Flüssigkeit gelöst. Bei langsamem Erkalten erhält man im Verlauf einiger Tage allseitig ausgebildete, stark glänzende compacte Kryställchen, die Dr. Hintze die Güte hatte einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen, wobei sich die Identität folgender Präparate herausstellte :

inactiv-weinsaures Calcium aus Rechtsweinsäure,
trioxymaleïnsaures Calcium,
inactiv-weinsaures Calcium aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure.

Letzteres Präparat wurde aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure auf einem Wege gewonnen, den ich hier nicht näher zu erörtern beabsichtige. Ich führe die an dem inactiv-weinsauren Calcium aus Dibrombernsteinsäure ausgeführten Messungen nur deshalb mit an, weil zufällig die von diesem Präparat erhaltenen Krystalle die am besten ausgebildeten waren und deshalb von Dr. Hintze den krystallographischen Rechnungen zu Grund gelegt wurden. Bezüglich der analytischen Belege sei auf die oben citirte Abhandlung : „Ueber Tanatar's Trioxymaleïnsäure“ verwiesen.

„Das trioxymaleïnsaure Calcium krystallisirt im asymmetrischen Krystallsystem :

Axenverhältnifs a : b c = 0,88600 : 1 : 0,96764.
Winkel der Axen α = 89°53′10″,
β = 88°32′40″,
γ = 90°40′20″.

Winkel der Axenebenen A = 89°51′50″,
B = 88°22′30″,
C = 90°40′30″.

Beobachtete Flächen a = $\infty \bar{P} \infty$,
b = $\infty \breve{P} \infty$,
d = $,\breve{P}' \infty$,
n = $'P, \infty$,
p = $\infty P'$,
q = $\infty ,'P$,
m = $\infty \bar{P}', ^3/_2$.

„Die auf dreierlei Art gewonnenen Krystalle des inactivweinsauren Calciums : aus Rechtsweinsäure, aus Maleïnsäure (trioxymaleïnsaures Calcium) und aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure sind krystallographisch und optisch vollkommen identisch, die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Am besten waren die Krystalle aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure, daher wurden auch aus den an diesen erhaltenen besten Werthen die Constanten berechnet. Am schwierigsten mefsbar waren die Krystalle aus Rechtsweinsäure."

Vergleichstabelle der Normalenwinkel.

Inactiv-weinsaures Calcium :	aus Rechtsweinsäure	aus Maleïnsäure	aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure
d : n =	88°13′	88°7′	88°6′
d : b =	45°43′	45°52′	45°53′
n : a =	89°10′	89°25′	89°18′
d : a =	88°33′	88°13′	88°22′
q : b =	—	—	48°51′
p : a =	—	—	41°14′
m : a =	—	—	30°24′.

Die Prismenflächen wurden nur an den Krystallen aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure beobachtet."

Rechts- und linksweinsaures Calcium, $C_4H_4O_6Ca + 4$ aq, stimmen in der Zusammensetzung überein mit dem traubensauren Calcium, sind aber leichter löslich in Wasser als das letztere Salz, welches sich beim Vermischen kalt gesättigter

Lösungen der beiden ersteren Salze als allmählich entstehender Niederschlag abscheidet. Man erhält das rechts- und das linksweinsaure Calcium leicht in mefsbaren Krystallen, wenn man die oben für die Darstellung mefsbarer Krystalle des inactiv-weinsauren Calciums gegebene Vorschrift genau befolgt. Ueber die von mir dargestellten durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystalle machte mir Dr. Hintze folgende Mittheilung :

„Rechts- und linksweinsaures Calcium sind in den vorliegenden Krystallen krystallographisch vollkommen identisch, sie zeigen keine hemiëdrischen Flächen. Das Krystallsystem ist rhombisch :

Axenverhältnifs a : b : c = 0,87157 : 1 : 0,90834.

Beobachtete Flächen q = $\breve{P}\infty$,

r = $\bar{P}\infty$.

Normalenwinkel.

	Hintze		Rammelsberg		Pasteur
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
r : r =	92°22′	*	92°0′	*	—
q : q =	84°30′	*	82°22′	*	82°30′
r : q =	59°10′	59°10′	58°42′	58°29′	57°45′.

Das linksweinsaure Calcium ergab folgende analytische Resultate :

0,2167 g lufttrockenes Salz hinterliefsen beim Glühen 0,0464 CaO.
1,3106 g „ „ verloren bei 170 bis 180° 0,3618 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca + 4\,aq$	Gefunden
Ca	15,38	15,29
aq	27,70	27,61.

0,2383 g getrocknetes Salz lieferten 0,1724 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca$	Gefunden
Ca	15,38	15,19.“

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium
zu Jena.

(Eingelaufen den 30. September 1884.)

XXI. Zur Kenntnifs des Acetessigäthers;

von Dr. *J. William James.*

Die Untersuchungen von Geuther und Wedel haben für den Acetessigäther die Constitutionsformel:

$$CH_3{-}COH{=}CH{-}COOC_2H_5$$

ergeben.

Diese Formel erläutert die Bildung der nächsten Abkömmlinge des Acetessigäthers, wie z. B. seine Metall- und die diesen entsprechenden Alkylverbindungen. Wie die Einwirkung des Natriums aber auf die Alkylacetessigäther weiter vor sich geht, ist durch diese Formel nicht sogleich verständlich. Zwei Möglichkeiten sind es, welche nach Geuther zunächst bei der Einwirkung des Natriums auf den Aethylacetessigäther in Betracht kommen können. Einmal nämlich könnte das Natrium an die Stelle des nicht carboxylischen Aethyls treten und dieses weiter ein Wasserstoffatom verdrängen in folgender Weise:

$$CH_3{-}COC_2H_5{=}CH{-}COOC_2H_5 + Na$$
$$= CH_3{-}CONa{=}CC_2H_5{-}COOC_2H_5 + H,$$

oder aber es könnte das Natrium das Carboxyl verändern in der Art, dafs es sich dem Sauerstoff der Carboxylgruppe zufügte, während gleichzeitig der Wasserstoff des mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffs sich aus der Verbindung ausschiede und so ein Körper von der Constitution:

$$CH_3{-}COC_2H_5{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$$

entstände.

Im ersteren Fall würde bei der Einwirkung von Essigsäure auf die gebildete Natriumverbindung nicht wieder Aethylacetessigäther entstehen können, sondern es müſste eine damit isomere Verbindung gebildet werden. Im anderen Fall ist nicht mit Sicherheit vorher zu sagen, was sich bei der Einwirkung der Essigsäure ereignen würde.

Um näheren Aufschluſs über diese erwähnten Verhältnisse zu erlangen, habe ich die im Folgenden mitgetheilten Versuche angestellt. Sie sind nur als der erste Theil einer Arbeit anzusehen, welche ich fortzusetzen gedenke.

I. Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Natriumäthylacetessigäther.

Der erforderliche Aethylacetessigäther wurde zunächst nach der Methode von Wislicenus*) dargestellt durch Einwirkung von Natrium auf ganz reinen Acetessigäther vom Siedepunkt 176 bis 179° (uncorrigirt), welcher mit Benzol verdünnt worden war. Auf das entstandene Natriumsalz wurde dann die berechnete Menge Aethyljodid einwirken gelassen. Ich habe dieses Verfahren vergebens so zu verbessern gesucht, daſs es möglich gewesen wäre, die berechnete Menge von Natrium in Lösung zu bringen.

In der Regel gelang es mir nur 9 g Natrium in 65 g Acetessigäther zu lösen. Wislicenus giebt an, es sei ihm dies mit 10 g gelungen, während 11,5 g sich berechnen. Durch wiederholte fractionirte Destillation ist der Aethylacetessigäther in reinem Zustand zu erhalten. Ich habe durchschnittlich 60 pC. der berechneten Menge von der Aethylverbindung vom Siedepunkt 192 bis 194° gewonnen.

Auch Bromäthyl anstatt Jodäthyl wurde in Anwendung

*) Diese Annalen 186, 183.

gebracht, indefs ist dies nicht zu empfehlen, weil die Umsetzung dann sehr langsam vor sich geht.

Bei der Einwirkung von Natrium auf diesen Aether findet nach Wislicenus*) tiefgehende Zersetzung statt, da sich unter den Producten Buttersäureäther durch seinen Geruch erkennbar macht. Er erwähnt auch, dafs das Natriumsalz des Aethylacetessigäthers viel leichter löslich sei als das des Acetessigäthers. — Man sollte daher voraussetzen, es sei besser, anstatt $^3/_4$ bis 1 Vol., 3 bis 4 Vol. mehr von dem Verdünnungsmittel anzuwenden. Thut man dies, so tritt gar kein Geruch nach Buttersäureäther auf und die Ausbeute an Natriumsalz sowohl wie an substituirtem Aether ist eine bessere; Hochsiedendes entsteht dann überhaupt nicht.

Bei den vier Versuchen welche ich anstellte habe ich dreimal Aether und einmal Benzol als Verdünnungsmittel angewandt. Ich verfuhr folgendermafsen :

10 g ganz reiner Aethylacetessigäther vom Siedepunkt 192 bis 194° wurde in einem Kolben am umgekehrten Kühler mit 3 bis 4 Vol. absolutem Aether oder über Natrium rectificirtem Benzol verdünnt. Die berechnete Menge des Natriums, 1,4 g, wurde in kleinen dünnen Stückchen unter Aether geschnitten und in den Kolben durch ein weiteres, in seinem Kork gleichzeitig mit angebrachtes verschliefsbares Rohr eingeführt. Auf diese Weise kann man das Metall leicht nach und nach hinzufügen, ohne Verlust an Aether zu erleiden. Das andere Ende des Kühlers wurde mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung gebracht.

Das Auflösen des Natriums geht sehr ruhig und regelmäfsig vor sich und ohne dafs das Metall schmilzt. Es ist hierbei nicht möglich, die geringste Spur von Buttersäureäthergeruch wahrzunehmen. Die Flüssigkeit wird nur schwach

*) Diese Annalen **186**, 189.

gelb gefärbt. Beinahe die ganze Menge des Natriums wurde gelöst. Das Product wurde nun mit verdünnter Essigsäure angesäuert, das oben schwimmende Oel mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Nach zweimaligem Rectificiren wurden 7 g reiner Aether, Aethylacetessigäther vom Siedepunkt 192 bis 194°, wieder erhalten. Kein Tropfen ging von 200° an über und nach dem Abdestilliren des Aethers stieg das Thermometer rasch auf 190°.

Das spec. Gewicht des so erhaltenen Oels wurde zu 0,980 bei 16° gefunden, während das des angewandten Aethylacetessigäthers 0,981 betrug.

Um die Identität des erhaltenen Products mit dem angewandten Aethylacetessigäther noch weiter festzustellen und um dabei zugleich zu versuchen, ob es mir bei Anwendung einer gröfseren Menge von Verdünnungsmittel nicht auch gelänge eine gröfsere Ausbeute wie Wislicenus zu erhalten, führte ich dasselbe in Diäthylacetessigäther über. Zu dem Ende wurden 12 g des Oeles mit 3 bis 4 Vol. Aether verdünnt und die berechnete Menge Natrium (1,7 g) in kleinen Schnitzeln eingetragen. Es wurde beinahe alles gelöst. Ohne das unangegriffene Natrium herauszufischen wurde die berechnete Menge Jodäthyl in vier Portionen zugegeben. Nachdem längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt worden war, hatte kaum eine Ausscheidung von Jodnatrium stattgefunden. Da ich vermuthete, die Temperatur von 35° sei zur Umsetzung zu niedrig, destillirte ich den Aether und das Jodäthyl im Wasserbad ab und setzte an seiner statt Benzol und ebenso Jodäthyl zu. Nach einiger Zeit fand nun Reaction statt und Jodnatrium schied sich in reichlicher Menge aus.

Das Benzol wurde nach beendeter Einwirkung zum Theil im Wasserbad abdestillirt und das Zurückbleibende mit Wasser geschüttelt, bis alles Jodnatrium gelöst war. Das oben schwimmende Oel, welches ganz *farblos* war, wurde getrocknet

und destillirt. Dabei erhielt ich 6,5 g reinen Diäthylacetessigäther vom Siedepunkt 212 bis 215° (uncorrigirt), also 55 pC. der berechneten Menge.

Wislicenus*) erhielt nur 25 pC. Ausbeute und das Oel war stets *braun* gefärbt.

Danach kann es also keinem Zweifel unterliegen, dafs der *Natriumäthylacetessigäther* durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure wieder in *Aethylacetessigäther* zurückverwandelt wird.

II. Ueber einige gemischte Dialkylacetessigäther.

Obwohl schon eine Anzahl gemischter disubstituirter Acetessigäther dargestellt worden ist, so hat man doch noch keine Kenntnifs darüber, ob die Reihenfolge, in welcher man die verschiedenen Substituenten einführt, gleichgültig ist, d. h. ob man zu *identischen* Producten gelangt, oder ob dieselben blofs *metamer* sind. Um dies zu erfahren, habe ich zunächst als Substituenten Allyl und Methyl gewählt, auch deshalb, weil Allyl bis jetzt nicht dazu verwandt worden ist.

1) *Allylmethylacetessigäther.*

Das zu diesen Versuchen zu verwendende Allyljodür habe ich nach der Methode von Claus**) durch Einwirkung von gewöhnlichem Phosphor und Jod auf möglichst entwässertes Glycerin bereitet. Da ich dasselbe aber, wie ich verfuhr, in gröfserer Menge als Claus erhielt, so will ich kurz hier anführen, wie ich operirt habe :

In eine tubulirte Retorte von 500 cbcm Rauminhalt, welche mit einem umgekehrten Kühler verbunden ist, bringt man 30 g Jod und giefst darauf 46 g möglichst entwässertes

---

*) Diese Annalen **186**, 191.

) Daselbst **131, 58.

Glycerin. Man sorgt dafür, dafs *alles* Jod vom Glycerin völlig bedeckt ist. Danach bringt man 15 g gewöhnlichen Phosphor in möglichst dünnen und wohl abgetrockneten Scheiben hinzu. Es findet zunächst keine Einwirkung statt, drückt man aber durch den Tubulus mit einem Glasstab den Phosphor auf das Jod, so tritt dieselbe sofort unter Feuererscheinung ein. Man verschliefst den Tubulus der Retorte und läfst die Reaction sich vollenden. Danach dreht man den Kühler um und destillirt über freiem Feuer bis zur Trockne ab. Aus 240 g Jod habe ich so 220 g reines Jodallyl vom Siedepunkt 99 bis 102° erhalten. Es scheint bei dieser Reaction nur äufserst wenig Isopropyljodid zu entstehen.

Um den Allylacetessigäther *) zu bereiten habe ich die allgemeine Methode von Conrad und Limpach **) benutzt, indem ich 11,5 g Natrium in 140 g absolutem Alkohol löste, die Masse erkalten liefs und dann 65 g Acetessigäther dazu gofs. Später wurde darauf in kleinen Portionen 84 g Jodallyl zugegeben. Die Mischung wurde sodann auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis sie nur schwach alkalisch reagirte. Der Alkohol wurde nun aus einem Oelbad abdestillirt und dann das Zurückbleibende mit Wasser versetzt, so dafs das Natriumjodid eben gelöst wurde. Dabei schied sich der Aether als Oel ab. Die Jodnatriumlösung wurde abgehoben, mit Aether geschüttelt und dieser Auszug mit dem Oel zusammengebracht und mittelst Chlorcalcium getrocknet. Nach der Rectification erhielt ich eine grofse Menge von Allylacetessigäther, welcher schliefslich zwischen 198 und 205° destillirte.

Dieser Allylacetessigäther wurde nun in Allylmethylacetessigäther mit Hülfe der berechneten Mengen von Natrium-

---

*) Vgl. Zeidler in diesen Annalen **187**, 30.

) Diese Annalen **192, 153.

alkoholat und Jodmethyl übergeführt. So erhielt ich einen Körper, welcher schon bei der ersten Destillation fast ganz bis 210° überging. Nach mehrmaligem Rectificiren destillirte die Hauptmenge von 209 bis 211°, aber bei jeder Destillation blieben ein paar Tropfen Höhersiedendes in dem Gefäfs zurück.

I. 0,3235 g lieferten 0,2540 H_2O und 0,7515 CO_2.

II. 0,3190 g „ 0,2555 „ „ 0,7405 „

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65,2	63,3	63,3
H	8,7	8,7	8,8
O	26,1	—	—
	100,0.		

Da der reine Allylmethylacetessigäther, $C_{10}H_{16}O_3$, mehr Kohlenstoff enthält, als gefunden wurde, so war es wahrscheinlich, dafs sein Siedepunkt etwas höher lag. Deshalb wurde versucht, aus den über 210° gebliebenen Rückständen durch Rectification die reine Verbindung zu erhalten, indefs ohne Erfolg, denn das Thermometer stieg rasch von 210 auf 360°, während eine dunkelbraune, syrupartige Masse zurückblieb, welche mehr als $^3/_4$ von dem ganzen Höhersiedenden betrug. Das bis 360° Uebergegangene betrug nur einige Tropfen.

2) *Methylallylacetessigäther.*

Dieser Körper wurde in ganz analoger Weise wie der vorhergehende dargestellt, nur mit dem Unterschied, dafs die Methylgruppe zuerst und nachher das Allyl eingeführt wurde.

Ich will hier bemerken, dafs wenn man den Methylacetessigäther in die Natriumalkoholatlösung giefst, die Masse ganz fest wird durch Ausscheidung des Natriumsalzes dieses Aethers, welches in schönen weifsen silberglänzenden Nadeln erscheint. Erwärmt man dann aber auf dem Wasserbad

unter Zusatz von etwas Alkohol, so wird das Salz wieder gelöst und das Jodallyl kann nun hinzugegeben werden.

Bei der Reaction erhielt ich eine Flüssigkeit, von welcher bei der Destillation das erstemal ebenfalls fast alles bis 210° überging. Nach öfterem Rectificiren destillirte bei 209 bis 211° der gröfste Theil. Es blieb jedesmal auch ein kleiner Rückstand Höhersiedendes.

Eine Analyse dieses Körpers ergab folgendes Resultat :

0,3055 g gaben 0,2400 H_2O und 0,7170 CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$	Gefunden
C	65,2	63,9
H	8,7	8,7.

Das Höhersiedende wurde ebenfalls zu destilliren versucht, es gelang mir aber auch nicht, indem gleichfalls bis 360° nur weniges überging.

Dieser Aether sowohl als der vorige besitzen den gleichen sehr angenehmen Geruch. Mit Eisenchlorid geben sie keine Färbung. Mit Alkohol, Aether und Benzol können sie in jedem Verhältnifs gemischt werden.

Da beide Aether im reinen Zustand von mir nicht erhalten werden konnten, so läfst sich mit Gewifsheit nicht sagen, ob Allylmethyl- und Methylallylacetessigäther ein und dieselbe Verbindung sind.

3) *Methyläthylacetessigäther.*

Ich versuchte nun mit Hülfe des Methyls und Aethyls als Substituenten die Identitäts- oder Metameriefrage zu entscheiden. Zuerst stellte ich den Methyläthylacetessigäther nach der Methode von Conrad und Limpach dar. Ich erhielt so eine Verbindung, deren Hauptmenge nach öfterem Fractioniren constant zwischen 195 und 196° (uncorrigirt) siedete. Hochsiedendes war überhaupt nicht vorhanden; bei der ersten Destillation ging alles unter 200° über.

4) *Aethylmethylacetessigäther.*

Saur *), welcher den Aethylmethylacetessigäther schon dargestellt hat, bereitete ihn nach der Methode von Wislicenus **), indem er Natrium statt Natriumäthylat einwirken liefs. Er giebt den Siedepunkt zu 198° „uncorrigirt" an. Desgleichen sagt er, dafs zuerst die Hauptmenge zwischen 195 und 205° übergehe.

Da dieser Siedepunkt nicht mit dem Methyläthyläther von mir übereinstimmte, bereitete ich Aethylmethylacetessigäther nach der Methode von Conrad und Limpach. Derselbe wurde als eine Flüssigkeit erhalten, welche constant zwischen 195 und 196° (uncorrigirt) siedete. Schon bei der ersten Destillation ging alles unterhalb 200° über.

Die Angabe Saur's ist vielleicht dahin zu verändern, dafs es vom Siedepunkt heifsen mufs: 198° *corrigirt*, statt „uncorrigirt."

Aus der Uebereinstimmung des Siedepunkts vom Methyläthylacetessigäther und dem Aethylmethylacetessigäther könnte man den Schlufs zu ziehen geneigt sein, beide Verbindungen seien wirklich identisch, indefs dieser Schlufs ist kein ganz sicherer, da der von Geuther dargestellte Methylacetessigäthyläther, $CH_3-COCH_3=CH-CO.OC_2H_5$, bei 186,8° (corrigirt) siedet und nach Brandes der damit metamere Aethylacetessigmethyläther, $CH_3-COC_2H_5=CH-CO.OCH_3$, bei 189,7° (corrigirt) destillirt, also beide auch fast den gleichen Siedepunkt besitzen.

5) *Acetylacetessigäther* ***).

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Product der

*) Diese Annalen **188**, 259.

) Daselbst **187, 183 und 187.

***) In den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 738 ist von „Acetyl-

Einwirkung von Natrium auf Essigäther will Lippmann*) nur Acetessigäther erhalten haben. Wedel**) erhielt bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetessigäther die Verbindung ebenfalls nicht.

Ich habe dagegen den Acetylacetessigäther mit Leichtigkeit auf folgende Weise darstellen können. 65 g reiner Acetessigäther werden mit demselben Volumen absoluten Aethers verdünnt und darin soviel Natrium wie möglich gelöst. Es waren dies 9 g. Die auf das angewandte Natrium sich berechnende Menge Acetylchlorid, 30 g, wurde mit 2 Vol. absolutem Aether verdünnt und mittelst eines Scheidetrichters in kleinen Portionen zutropfen gelassen, während das Kölbchen mit kaltem Wasser gekühlt wurde. Als alles Acetylchlorid hinzugefügt war, wurde auf dem Wasserbad erwärmt, um die Reaction zu vollenden.

Die Einwirkung geht sehr ruhig und regelmäfsig vor sich, die Ausscheidung von Chlornatrium findet mit dem Zusatz des ersten Tropfens von Acetylchlorid statt.

Nachdem das Gemisch wieder abgekühlt war, wurde noch etwas Aether zugegeben und die ätherische Lösung, welche gelb gefärbt war, unter einer Glocke vom Chlornatrium abfiltrirt. Dieses letztere wurde mit Aether so lange gewaschen, bis der Aether ganz farblos durchlief.

Der Aether wurde jetzt auf dem Wasserbad abdestillirt und das zurückbleibende gelbgefärbte Oel der Destillation

---

acetessigäther" die Rede, auf Grund einer Publication von Demarçay in den Compt. rend. 84, 554 und 1087; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1877, 690. In dieser Publication nennt Demarçay den Acetessigäther „Ether acetyl acetique" und dieses Wort ist in den Berichten irrthümlich mit Acetylacetessigäther übersetzt.

*) Zeitschr. f. Chemie 1869, 29.

**) Diese Annalen 219, 116.

unterworfen. Nachdem die letzten Reste von Aether übergegangen waren, stieg das Thermometer rasch auf 170° und dann allmählich bis auf 200°. Zwischen 200 und 215° ging das Meiste über, es blieb eine dunkelbraune harzige Masse zurück. Bei nochmaliger Destillation ging die Portion, welche vorher über 200° destillirte, zum Theil von 180° an über. Als das Thermometer bis 220° gestiegen war, blieb wieder eine nicht unbeträchtliche Menge harziger Producte zurück. Während der Destillation bemerkte ich, dafs das Thermometer einige Zeit bei 204 bis 205° stehen blieb und bei nochmaligem Destilliren wurden die Portionen, welche von 200 bis 205° und von 205 bis 215° übergegangen waren, jede für sich, gesammelt und der Analyse unterworfen.

I. 0,2130 g Flüssigkeit lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,4335 CO_2 und 0,1450 H_2O.

II. 0,2345 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4765 CO_2 und 0,1555 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	55,8	55,5	55,4
H	7,0	7,5	7,3
O	37,2	—	—
	100,0.		

Der *Acetylacetessigäther* bildet eine farblose, leicht bewegliche, bei 200 bis 205° siedende Flüssigkeit, die sich bei jeder erneuten Destillation in geringer Menge zersetzt, unter Bildung von niedriger und höher siedenden Producten.

Er riecht angenehm, an Essigäther erinnernd. Blaues trockenes Lackmuspapier wird von der reinen Verbindung nicht geröthet, auf Zusatz von Wasser aber tritt eine Röthung sofort ein.

Er löst sich in jedem Verhältnifs in Aether, Alkohol und Benzol, dagegen nur wenig in Wasser, womit er sich allmählich zersetzt, worüber unten ausführlich berichtet wird.

Sein spec. Gewicht beträgt bei 15° 1,064. Mit Eisenchloridlösung geschüttelt erzeugt er eine schöne himbeerrothe Färbung, Quecksilberchlorid wirkt auf die Färbung nicht ein. Schweflige Säure macht sie verschwinden.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs die Methode von Conrad und Limpach des vorhandenen Alkohols halber zur Darstellung von Acetessigäthern, welche Säureradicale enthalten sollen, nicht anwendbar ist.

a) *Salze des Acetylacetessigäthers.*

Der Acetylacetessigäther verhält sich wie eine *ziemlich starke Säure*; er ist im Stande die Essigsäure aus ihren Salzen auszutreiben, im Gegensatz zu dem Acetessigäther, welcher dies nicht zu thun vermag.

Kupferacetylacetessigäther entsteht beim einfachen Schütteln des Aethers mit der wässerigen Lösung von neutralem Kupferacetat.

2 g Acetylacetessigäther wurden in einem Cylinder mit einer concentrirten Lösung von Kupferacetat längere Zeit geschüttelt. Dabei entstand die Verbindung in Form eines schön blauen krystallinischen unlöslichen Salzes. Der Ueberschufs an Kupfersalzlösung wurde abfiltrirt, das himmelblaue Salz mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt war. Reagirt man dann mit Ammoniak im Durchgelaufenen auf Kupfer, so bekommt man immer noch eine schwach blaue Färbung, ein Zeichen, dafs das Salz ein wenig in Wasser löslich ist. Das Salz wurde nun bis zum constanten Gewicht an der Luft getrocknet und dann analysirt.

I. 0,2615 g Salz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0,0220 g, indem die Farbe dunkler blau wurde, weiter bis auf 100° erhitzt blieb das Gewicht unverändert: nach dem Glühen an der Luft blieben 0,046 CuO zurück.

II. 0,2730 g Substanz gaben über Schwefelsäure 0,0225 H_2O ab und liefsen beim Glühen 0,0485 CuO zurück.

III. 0,3210 g Salz nach dem Erhitzen auf 150° mit Kupferoxyd verbrannt lieferte 0,553 CO_2 und 0,159 H_2O.

	Berechnet für $(C_8H_{11}O_4)_2Cu + 2\,H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cu	14,3	14,0	14,2
H_2O	8,2	8,4	8,2
	$(C_8H_{11}O_4)_2Cu$	III.	
C	47,3	47,0	
H	5,4	5,5.	

Das *wasserhaltige* Kupfersalz ist *himmelblau,* verliert das Wasser aber vollkommen über Schwefelsäure, wobei es schön *smalte-blau* wird. Bei 100° wird es blaugrau gefärbt, aber beim Erkalten wieder blau. Es schmilzt bei 148° ohne Zersetzung zu einer grünen Flüssigkeit, welche bei 128° wieder prachtvoll blau krystallinisch erstarrt.

Wird es einige Grad über 148° erhitzt, so fängt es an sich zu zersetzen und der Geruch nach Essigäther tritt deutlich auf. Wird es bis auf 190 bis 200° erhitzt, so sublimirt ein schön krystallinischer farbloser Körper, den ich bis jetzt noch nicht näher untersucht habe.

Mit Wasser gekocht wird es zum Theil zersetzt, indem sich Kupferoxyd an dem Glas absetzt. Das dunkelblaue wasserfreie Salz mit Wasser zusammengerieben wird wieder himmelblau. Das wasserfreie Salz löst sich leicht in Alkohol und in Aether mit blauer Farbe. Aus diesen Lösungen krystallisirt es beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in schön tiefblauen langen Nadeln, am schönsten aus der Lösung in Alkohol. In Chloroform und Benzol löst es sich ebenfalls leicht mit tiefblauer Farbe.

Dieses Salz kann auch erhalten werden, wenn man den Acetylacetessigäther mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak schüttelt.

Die *stark saure* Natur des Acetylacetessigäthers, welche sich in der mitgetheilten Bildung seines Kupfersalzes äufsert,

kann im Gegensatz zu der schwach sauren Natur des Acetessigäthers zur Trennung beider Aether durch Verwandlung in ihre reinen Kupfersalze benutzt werden. Man braucht nur das Gemenge beider, also z. B. die bis 200° destillirende Portion von der Darstellung des Acetyläthers mit überschüssiger wässeriger neutraler Kupferacetatlösung zu schütteln, wobei sich blauer Kupferacetylacetessigäther ausscheidet, diesen abzufiltriren und das Filtrat mit einem Tropfen Natronlauge zu versetzen, um die Entstehung von blafsgrünem Kupferacetessigäther zu bewirken.

Wird eine Lösung von *Nickelsulfat* mit Acetylacetessigäther geschüttelt, so entsteht kein Niederschlag; auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge bildet sich ein solcher von hellgrüner Farbe und krystallinischer Beschaffenheit. Wendet man eine Lösung von Nickelsulfatammoniak an, so entsteht ebenfalls ein solcher.

0,2605 g lufttrockene Verbindung hinterliefsen nach dem Glühen an der Luft 0,044 NiO, entsprechend 13,3 pC. Nickel.

Es entspricht dies der Formel $(C_8H_{11}O_4)_2Ni + 2\,H_2O$, welche 13,5 pC. Nickel verlangt.

*Kobaltsulfat*lösung verhält sich analog wie Nickelsulfat; der Niederschlag ist rosenroth.

Bleiacetat und *Zinkacetat* erzeugen mit dem Aether kein unlösliches Salz.

b) *Zersetzung des Acetylacetessigäthers durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.*

2 g des reinen Acetylacetessigäthers wurden in einem Stöpselcylinder mit etwa dem 20 fachen Volum Wasser übergossen und damit häufig durchgeschüttelt.

Nach zwei Tagen wurden 0,5 g krystallisirtes kohlensaures Natrium gebraucht, um der Lösung schwach alkalische Reaction zu ertheilen. Nach weiteren zwei Tagen noch wei-

tere 0,3 g dieses Salzes und nach noch weiteren zwei Tagen 0,22 g. Da nach noch weiteren zwei Tagen die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirend geblieben war, so wurde, um das vorhandene Oel von ihr zu trennen, dieselbe mit Aether geschüttelt und die wässerige Lösung von der ätherischen, welche das Oel enthielt, durch Abheben getrennt.

Die ätherische Flüssigkeit wurde mit Chlorcalcium entwässert, der Aether aus dem Wasserbad abdestillirt und das zurückbleibende Oel in einem kleinen Destillationsapparat rectificirt. Das Thermometer stieg ganz rasch auf 170°, während kaum ein Tropfen überging; bei 179 bis 183° destillirte der gröfste Theil der Flüssigkeit über. Derselbe wurde für sich gesammelt. Ein Tropfen davon mit Kupferacetat geschüttelt gab für sich keine Reaction, wohl aber beim Hinzufügen eines Tropfens Natronlauge, indem sich sofort der charakteristische blafsgrüne krystallinische Kupferacetessigäther in reichlicher Menge ausschied.

Die andere bis über 200° destillirende Portion gab mit essigsaurem Kupfer ohne Zusatz von Alkali geschüttelt die charakteristische blaue Fällung von Kupferacetylacetessigäther.

Das bei der Zersetzung des Acetylacetessigäthers durch Wasser übrig gebliebene Oel bestand also der Hauptsache nach aus *Acetessigäther* und dem geringeren Theil nach aus unverändertem Acetylacetessigäther. Wasser zersetzt demnach den Acetylacetessigäther in Acetessigäther unter Herausnahme des Acetyls. Das letztere mufste sich als Natrium*acetat* in der wässerigen Lösung finden. Dieselbe wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand gepulvert und zweimal mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde abermals zur Trockne gebracht, das zurückbleibende Salz bis auf 120° einige Zeit erhitzt und dann analysirt. Eine Probe desselben mit verdünnter Salz-

säure zusammengebracht entwickelte keine Spur von Kohlensäure.

0,231 g des eben geschmolzenen Salzes gab nach Behandlung mit Schwefelsäure und darauffolgend mit Ammoniumcarbonat 0,201 Na_2SO_4.

	Berechnet für CH_3COONa	Gefunden
Na	28,0	28,2.

Die Substanz bestand also in der That aus essigsaurem Natrium.

Der Acetylacetessigäther wird demnach durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt nach folgender Gleichung :

$$C_8H_{12}O_4 + H_2O = C_6H_{10}O_3 + C_2H_4O_2.$$

c) *Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acetylacetessigäther.*

Ich glaubte den Methyläther des Acetylacetäthers zu erhalten, wenn ich den letzteren zunächst mit Hülfe von Natriumäthylalkoholat in die Natriumverbindung verwandeln könnte und diese dann mit Jodmethyl behandelte. Als ich so verfuhr, erhielt ich eine Quantität öliger Substanz, welche bei der fractionirten Destillation fast ganz bei 179 bis 180° (uncorrigirt) überging, während Hochsiedendes nur in geringer Menge vorhanden war. Diese Verbindung besafs den Siedepunkt des Methylacetessigäthers und bestand, wie eine Analyse zeigte, in der That aus dieser Verbindung.

0,2610 g Substanz lieferten 0,5560 CO_2 und 0,1960 H_2O.

	Berechnet für Methylacetessigäther	Gefunden
C	58,4	58,1
H	8,3	8,3.

Wenn diese Umsetzung so verlief, dafs sich bei der Einwirkung des Alkoholats das Acetyl und das Natrium austauschten, so mufsten dabei also Essigäther und Natriumacetessigäther entstehen. Um dies nachzuweisen, habe ich folgenden Versuch angestellt :

0,4 g Natrium wurden in 4 cbcm absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung, nachdem sie kalt geworden war, zu 3 g Acetylacetessigäther gegossen. Es trat sofort Einwirkung ein; das Gemisch wurde warm und liefs einen starken Geruch nach *Essigäther* wahrnehmen.

Ich destillirte jetzt den Alkohol auf dem Wasserbad ab und untersuchte zunächst diesen genauer auf Essigäther, indem ich ihn noch zweimal zur Hälfte abdestillirte und dann das wieder zuerst Uebergehende mit concentrirter Chlorcalciumlösung versetzte. Dabei schied sich der gebildete Essigäther als obenauf schwimmende Schicht ab.

Der nach dem Abdestilliren im Destillationsgefäfs verbleibende Rückstand wurde nun mit Essigsäure angesäuert und das sich ausscheidende Oel mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers unterwarf ich die zurückbleibenden 2,5 g der Destillation. Die Flüssigkeit ging zwischen 120 und 200° über. Nach dreimaliger Rectification gelang es, eine Quantität vom Siedepunkt 175 bis 180° zu erhalten, welche sich Kupferacetatlösung gegenüber wie Acetessigäther verhielt, nämlich erst auf Zusatz von etwas Natronlauge die charakteristische *grüne* Kupferverbindung lieferte. Das über 180° Siedende, welches aus ungefähr $^1/_3$ der Flüssigkeit bestand und hauptsächlich zwischen 190 und 210° überging, wurde dadurch, dafs es beim blofsen Schütteln mit wässeriger Kupferacetatlösung sogleich in die *blaue* Kupferverbindung überging, als Acetylacetessigäther erkannt.

Dieser Versuch zeigt, dafs nach dem angewandten Verfahren man nicht zu den Aethern des Acetylacetessigäthers gelangen kann, weil der letztere durch die Alkoholate nach der Gleichung :

$$C_8H_{12}O_4 + C_2H_5ONa = C_6H_9NaO_3 + C_2H_3O_2 . C_2H_5$$

zersetzt wird.

6) *Acetylmethylacetessigäther.*

Zur Darstellung dieser Verbindung nahm ich 15 g reinen Methylacetessigäther vom Siedepunkt 182 bis 183° (uncorrigirt) und verdünnte ihn mit 2 Vol. absoluten Aethers, worauf ich 2,3 g Natrium in sehr kleinen Stückchen eintrug. Das Natriumsalz schied sich sofort aus, ohne dafs die weitere Einwirkung des Natriums dadurch verhindert zu werden schien. Nachdem beinahe alles Natrium eingetragen worden war, liefs ich die berechnete Menge Acetylchlorid, mit 2 Vol. Aether verdünnt, langsam und unter Abkühlung zufliefsen. Die ätherische Lösung wurde genau wie beim Acetylacetessigäther behandelt. Bei der Destillation des Oels ging beinahe alles zwischen 190 und 220° über. Daraus erhielt ich bei der dritten Destillation zwei Portionen, nämlich von 205 bis 215°, und von 215 bis 220° Destillirendes. Es gelang mir nicht, einen constanten Siedepunkt zu erhalten, bei jeder Destillation blieb eine dunkelbraune syrupartige Flüssigkeit zurück, während Niedrigsiedendes gleichzeitig entstand. Die oben erwähnten Flüssigkeiten wurden mit folgendem Resultat analysirt.

I. 0,2755 g lieferten 0,5795 CO_2 und 0,1990 H_2O.

II. 0,3075 g gaben 0,6495 CO_2 und 0,2195 H_2O.

	Berechnet für Acetylmethylacetessigäther	Gefunden	
		I. 205-215°	II. 215-220°
C_9	58,1	57,3	57,6
H_{14}	7,5	8,0	7,9
O_4	34,4	—	—
	100,0.		

Der Acetylmethylacetessigäther ist eine farblose, angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche durch Destillation ebenfalls wie Acetylacetessigäther in niedriger und höher siedende Producte zerfällt. Mit Eisenchlorid erzeugt er eine schöne himbeerrothe Färbung, ähnlich wie die

Acetylverbindung. Blaues trockenes Lackmuspapier wird zuerst nicht geröthet, wohl aber wenn ein Tropfen Wasser dazu kommt.

Der Aether löst sich in Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältnifs, nur wenig in Wasser.

Mit Kupferacetatlösung giebt er keine Fällung, auch nicht bei Zusatz von einem Tropfen Natronlauge; er bildet daher *kein* (unlösliches) Kupfersalz.

Durch Wasser wird er nur wenig zersetzt; 1 g des Aethers mit kaltem Wasser in gleicher Weise wie die Acetylverbindung behandelt, verlangte zur Neutralisation nach Verlauf eines Tages 0,15 g reine Soda, nach einem weiteren 0,1 g und nach einem dritten Tag noch 0,1 g, im Ganzen also 0,35 g. Danach blieb die Flüssigkeit alkalisch. Wäre das ganze Acetyl als Essigsäure hierbei ausgetreten, so hätten 0,7 g Soda verbraucht werden müssen.

7) *Benzoylacetessigäther.*

Diese Verbindung ist schon von Bonné *) dargestellt. Ich habe sein Verfahren dahin modificirt, dafs ich das Benzoylchlorid mit 2 Vol. Aether verdünnt anwandte. Unter diesen Umständen ist Abkühlung mit Eis nicht nöthig.

Der Benzoylacetessigäther ist gleichfalls eine ziemlich *starke Säure*, welche im Stande ist, die Essigsäure aus ihren Salzen auszutreiben.

Kupferbenzoylacetessigäther. — 1 g des Benzoylacetessigäthers, welcher noch etwas nach Benzoylchlorid roch, wurde mit einer concentrirten Lösung von Kupferacetat zusammengebracht und so lange tüchtig geschüttelt, bis die blaue Oelkugel, welche zuerst vorhanden war, sich in ein schmutzigblaues krystallinisches Salz verwandelt hatte. Dieses wurde abfiltrirt und das überschüssige Kupfersalz durch

*) Diese Annalen 187, 1.

Waschen mit kaltem Wasser entfernt. Zuletzt wurde das Salz an der Luft bis zum constanten Gewicht getrocknet. Eine Analyse gab folgendes Resultat :

0,255 g lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 100° 0,015 H_2O ab und beim Glühen und nachheriger Befeuchtung mit Salpetersäure und abermaligem Glühen 0,040 CuO.

	Berechnet für $(C_{13}H_{13}O_4)_2Cu + 2H_2O$	Gefunden
Cu	11,2	12,5
H_2O	6,4	5,9.

Da diese gefundenen Resultate nicht mit den berechneten stimmen, so vermuthete ich, dafs das Salz mit benzoësaurem Kupfer verunreinigt sei, welches letztere 20 pC. Cu und kein Wasser enthält. Deshalb wurde das übrige Salz mit absolutem Alkohol gekocht, in welchem das benzoësaure Kupfer sich sehr schwer löst, und filtrirt. Dafs das unlöslich gebliebene Salz wirklich benzoësaures Kupfer sei, wurde beim Versetzen desselben mit concentrirter Salzsäure, wobei es sich in weifse Benzoësäure unter Bildung einer Lösung von Kupferchlorid verwandelte, constatirt. Das aus der alkoholischen Lösung krystallisirende Salz zeigte bei derselben Behandlung in der Kälte keine Veränderung, beim Erwärmen dagegen schieden sich ölige Tropfen aus. Beim Erkalten der alkoholischen Salzlösung bildeten sich eine Menge blaue Krystalle, welche aber immer noch mit grünen Nädelchen von benzoësaurem Kupfer vermischt waren. Deshalb wurde das Salz noch einmal in heifsem Alkohol gelöst. Nach dem Filtriren krystallisirte nun ein schönes, rein dunkelblaues Salz aus, worin keine andere Art von Krystallen mehr wahrzunehmen war. Leider war die Quantität zu gering, um damit noch eine Kupferbestimmung ausführen zu können

Da das Vorhandensein des benzoësauren Kupfers nur von einem Gehalt des Benzoyläthers an Benzoylchlorid herrühren konnte, so wurde, um dies letztere zu entfernen, das ursprüng-

liche Product in absolutem Alkohol gelöst, etwas erwärmt und 24 Stunden stehen gelassen. Das vorhandene Benzoylchlorid mufste hierbei in Benzoësäureäther übergegangen sein. Jetzt wurde mit Wasser ausgefällt, das Oel damit gewaschen und eine Portion davon mit Kupferacetat wie vorher geschüttelt. Das Oel wurde von dem anfänglich gebildeten Salz so gut umhüllt, dafs trotz längerem und tüchtigem Schütteln es mir nicht gelang, die Oelkugel zu zertheilen. Sie wurde deshalb mit der Kupferlösung in einen Mörser gerieben, wobei eine blaugraue schmierige Masse entstand, welche mit Wasser gewaschen, zwischen Filtrirpapier geprefst und dann in Benzol gelöst wurde. Beim Erkalten der Benzollösung krystallisirte ein schön blaues Salz aus, welches bei 100° von Benzol befreit und dann auf seinen Kupfergehalt untersucht wurde.

0,1750 g Salz lieferten beim Glühen 0,0260 CuO.

	Berechnet für $(C_{13}H_{13}O_4)_2Cu$	Gefunden
Cu	11,9	11,8.

Der *Kupferbenzoylacetessigäther* besitzt im wasserhaltigen Zustand eine hellblaue Farbe, welche etwas dunkler ist als die des wasserfreien Salzes. Er schmilzt unter Zersetzung zwischen 180 und 190°. Er löst sich in Benzol, Aether und Alkohol, nicht besonders leicht in Alkohol und Benzol. Aus der Alkohollösung krystallisirt er smalteblau, aus Benzol ebenso, seine Farbe wird beim Trocknen etwas heller. Auch mit Kupfersulfatammoniaklösung und Benzoylacetessigäther wird das Salz gebildet.

XXII. Ueber einige Abkömmlinge des symmetrischen Isodichloräthyläthers (Aethylidenoxychlorids);

von *A. Geuther.*

Nach den Untersuchungen von L a a t s c h *) ist das sogenannte Aethylidenoxychlorid $C_4H_8Cl_2O$ als der Aether eines Isomonochloräthylalkohols aufzufassen, d. h. es ist *symmetrischer Isodichloräthyläther* :

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup CH_3 \\ H & -C-O-C- & H \\ Cl \diagup & & \diagdown Cl \end{matrix} .$$

Diese Substanz ist sehr reactionsfähig, namentlich wird das Chlor leicht angegriffen, wie sich dies schon bei der Einwirkung des Wassers und Alkohols zeigt, wobei Chlorwasserstoff und Chloräthyl gebildet werden. Läfst man auf das Aethylidenoxychlorid trockene Sauerstoffsäuresalze einwirken, so findet ebenso leicht die Auswechslung des Chlors gegen den sauren Rest des Salzes statt und es entstehen Sauerstoffsäureäther eines zweisäurigen Aethylidenoxyalkohols von der allgemeinen Zusammensetzung und Constitution :

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup CH_3 \\ H & -C-O-C- & H \\ \overset{I}{RO} \diagup & & \diagdown \overset{I}{OR} \end{matrix} ,$$

also zusammengesetzte Aether des Isodihydroxyläthyläthers.

1) *Aethylidenoxyacetat.*

20 g reines Aethylidenoxychlorid wurden zu 23 g fein gepulvertem, vorher geschmolzenen, wasserfreien Natriumacetat, dafs in einem gröfseren Kolben auf dem Boden ausgebreitet lag, gegossen und der Kolben locker verschlossen. Nach kurzer Zeit findet die Reaction unter mäfsiger Erwär-

---

*) Diese Annalen **218**, 13.

mung statt. Man schüttelt acht Tage lang von Zeit zu Zeit um, bis die Masse breiartiger geworden ist. Schliefslich zieht man dieselbe mit wasser- und alkoholfreiem Aether aus, filtrirt zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit unter einer Glocke, wäscht mit Aether das zurückbleibende Natriumchlorid genügend aus, destillirt den Aether aus dem Wasserbad ab und rectificirt den öligen Rückstand. Die Hauptmenge erhält man dann als eine farblose, zwischen 191 und 193° destillirende chlorfreie Flüssigkeit.

0,2425 g derselben gaben bei der Verbrennung 0,4475 CO_2 und 0,1615 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_5$	Gefunden
C	50,5	50,3
H	7,4	7,4
O	42,1	—
	100,0.	

Das *Aethylidenoxyacetat*, $C_8H_{14}O_5$, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem ätherischen Geruch, welche bei + 16° das spec. Gewicht 1,071, bei + 20° von 1,067 besitzt. Von kaltem Wasser wird es nicht sogleich verändert, wird es aber längere Zeit damit geschüttelt, so löst es sich darin unter Bildung von Essigsäure und Aldehyd farblos auf und zwar in dem Mafse rascher, als mit der fortschreitenden Zersetzung die gebildete Essigsäuremenge sich vermehrt. Wird es mit Wasser erhitzt, so findet seine Auflösung und Zersetzung leicht und rasch statt. Mit einer Lösung von Natriumcarbonat in der Kälte geschüttelt bleibt es unverändert, beim Erwärmen damit zersetzt es sich langsam unter Gelbfärbung und Abscheidung von Aldehydharz.

Die Bildung der Verbindung findet statt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ HC\text{-}O\text{-}CH \\ Cl & & Cl \end{matrix} + 2\,C_2H_3O_2Na = \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ HC\text{-}O\text{-}CH \\ C_2H_3O_2 & & C_2H_3O_2 \end{matrix} + 2\,NaCl$$

und die Zersetzung derselben mit Wasser nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ HC\text{-}O\text{-}CH & \\ C_2H_3O_2 & C_2H_3O_2 \end{matrix} + H_2O = 2\,\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ O \end{matrix} + 2\,C_2H_4O_2.$$

Aus 100 g Aethylidenoxychlorid wurden auf diese Weise 53 g Aethylidenoxyacetat erhalten.

2) *Aethylidenoxypropionat.*

Auf 42 g bei 140° völlig getrocknetes fein gepulvertes Natriumpropionat wurde die berechnete Menge, nämlich 30 g Aethylidenoxychlorid, in gleicher Weise, wie beim Acetat angegeben worden ist, einwirken gelassen und im Uebrigen ebenfalls gleich verfahren. Auch hier findet die Umsetzung unter Erwärmung statt.

Beim Rectificiren des Products wurde das zwischen 210 und 215° Destillirende gesammelt.

Die Analyse desselben zeigte, dafs es die reine Verbindung war.

0,259 g gaben 0,5225 CO_2 und 0,194 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_5$	Gefunden
C	55,0	55,0
H	8,3	8,3
O	36,4	—
	100,0.	

Das *Aethylidenoxypropionat*, $C_{10}H_{18}O_5$, ist eine farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,027 bei + 26°.

3) *Aethylidenoxybutyrat.*

Auf 130 g bei 140° wohlgetrocknetes feingepulvertes Natriumbutyrat wurden 80 g Aethylidenoxychlorid einwirken gelassen. Unter beträchtlicher Erwärmung fand die Umsetzung statt, die anfänglich pulverig gebliebene Masse wurde allmählich viel flüssiger.

Das erhaltene Product siedete der Hauptmenge nach zwischen 235 und 240°. Dasselbe zeigte sich bei der Analyse als aus der reinen Verbindung bestehend.

0,1845 g lieferten 0,397 CO_2 und 0,151 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_5$	Gefunden
C	58,6	58,7
H	8,9	9,1
O	32,5	—
	100,0.	

Das *Aethylidenoxybutyrat*, $C_{12}H_{22}O_5$, ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,994 bei + 20°. Kaltes Wasser scheint es nicht zu zersetzen, so dafs man ihm beigemengte Buttersäure durch Waschen damit entfernen kann.

Vom angewandten Aethylidenoxychlorid wurden 68 pC. der Verbindung erhalten.

4) *Aethylidenoxyformiat.*

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Bleiformiat verwandt, weil, wie ein Versuch ergab, zwischen Natriumformiat und Aethylidenoxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur Einwirkung nicht stattfindet.

100 g Aethylidenoxychlorid wurden in gleicher Weise, wie bei den früheren Versuchen, auf 210 g wohlgetrocknetes, feinpulveriges, ameisensaures Blei wirken gelassen. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Product war braun gefärbt. Bei seiner Destillation findet etwas Zersetzung statt, so dafs ein constanter Siedepunkt nicht beobachtet werden konnte. Zwischen 175 und 185° destillirte die Hauptmenge.

I. 0,2193 g lieferten 0,361 CO_2 und 0,1245 H_2O.

Bei einer nochmaligen Destillation wurde das von 180 und 190° Uebergehende für sich gesammelt und abermals analysirt.

II. 0,157 g gaben 0,2565 CO_2 und 0,093 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	44,4	44,9	44,6
H	6,2	6,3	6,6
O	49,4	—	—
	100,0.		

Das *Aethylidenoxyformiat*, $C_6H_{10}O_5$, ist eine farblose Flüssigkeit von ätherischem und etwas stechendem Geruch und dem spec. Gew. von 1,134 bei + 21°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie beständig, beim Erhitzen im verschlossenen Rohr auf 150° wird sie aber allmählich unter Abscheidung braunen Harzes und Bildung von Kohlenoxyd, Ameisensäure und Aldehyd zersetzt. Daraus erklärt sich ihre nicht unbedeutende Zersetzung bei jedesmaliger Destillation und die verhältnifsmäfsig geringe Ausbeute, welche nur 30 pC. vom angewandten Aethylidenoxychlorid beträgt.

5) *Aethylidenoxybenzoat.*

45 g bei 140° wohlgetrocknetes feinpulveriges Natriumbenzoat wurden mit 20 g Aethylidenoxychlorid übergossen. Es trat unter Erwärmung lebhafte Reaction ein. Nach achttägigem Stehen und öfterem Umschütteln hatte sich die Masse zu festen Klumpen zusammengeballt. Dieselben wurden im Mörser zerrieben, das Pulver wieder in den Kolben zurückgegeben, Aether dazugefügt und am umgekehrten Kühler längere Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltriren unter der Glocke und Abdestilliren des Aethers vom Filtrat wurde der flüssige Rückstand über Schwefelsäure gestellt. Nach einiger Zeit bildeten sich im Product farblose Nädelchen, zu denen allmählich die ganze Masse erstarrte.

0,186 g lieferten 0,468 CO_2 und 0,1045 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_5$	Gefunden
C	68,8	68,6
H	5,8	6,2
O	25,4	—
	100,0.	

Das *Aethylidenoxybenzoat,* $C_{18}H_{13}O_5$, ist ein bei gewöhnlicher Temperatur in feinen farblosen Nadeln krystallisirender Körper.

6) *Aethylidenoxysuccinat.*

Völlig trockenes feingepulvertes Natriumsuccinat wurde mit der berechneten Menge Aethylidenoxychlorid übergossen. Die Einwirkung findet unter beträchtlicher Erwärmung statt. Das nach 8tägigem Stehen unter öfterem Schütteln entstandene Product wurde mit Aether ausgezogen, filtrirt und der Aether durch Abdestilliren aus dem Wasserbad entfernt, der flüssige Rückstand sodann über Schwefelsäure gestellt. Das erst mäfsig dünnflüssige Product wurde allmählich immer dickflüssiger, zuletzt dickflüssigzähe. Mit der Zeit schieden sich farblose Nädelchen aus, während die Schwefelsäure sich mehr und mehr schwärzte. Wurde nun das Product über neue Schwefelsäure gestellt, so nahm dasselbe beständig an Gewicht ab, während die Säure fortgesetzt sich schwärzte; ein Zeichen, dafs die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur schon sich stetig zersetzt.

Behandelt man dieselbe jetzt mit der kleinsten Menge zur Lösung nothwendigen Aether's, so bleiben die Kryställchen zum Theil ungelöst zurück. Sie bestehen aus Bernsteinsäure. Wird die ätherische Lösung nun mit Wasser, dem ein paar Tropfen Natriumcarbonatlösung *) zugesetzt wurden, geschüttelt, so geht die noch mit gelöste Bernsteinsäure aus dem Aether in die wässerige Lösung über. Reagirt die letztere auch nach wiederholtem Durchschütteln noch schwach alkalisch, so trennt man die ätherische Lösung, entwässert dieselbe vollständig mittelst Chlorcalcium, destillirt den Aether

*) Ein Ueberschufs davon ist zu vermeiden, weil sich darin die Verbindung reichlich löst.

ab und stellt den Rückstand einige Tage über Schwefelsäure. Auf diese Weise gereinigte Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,289 g Substanz lieferten 0,5365 CO_2 und 0,170 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_5$	Gefunden
C	51,1	50,7
H	6,4	6,5
O	42,5	—
	100,0.	

Das Aethylidenoxysuccinat, $C_8H_{12}O_5$, ist eine farblose zähflüssige Substanz, welche in reinem Wasser wenig, in sodahaltigem dagegen reichlich löslich ist. Aus letzterer Lösung scheiden Säuren dasselbe wieder aus. Beim Stehen über Schwefelsäure zersetzt es sich stetig, unter Zurücklassung krystallinischer Bernsteinsäure.

7) *Einwirkung von Buttersäureanhydrid auf Aethylidenoxyacetat.*

Der Versuch wurde unternommen, um zu sehen, ob auf diese Weise, durch directe Vereinigung, ein *gemischter* Aethylidenäther (Aethylidenacetobutyrat) erhalten werden könnte nach der Gleichung :

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & H\,C\text{-}O\text{-}CH & \\ C_2H_3O_2 & & C_2H_3O_2 \end{matrix} + (C_3H_7O)_2O = 2\,\begin{matrix} CH_3 \\ CHOC_2H_3O, \\ OC_3H_7O \end{matrix}$$

d. h. solche Verbindungen, welche auf andere Weise darzustellen Rübencamp *) gelungen ist.

30 g Aethylidenoxyacetat (1 Mgt.) wurden mit 25 g Buttersäureanhydrid (1 Mgt.) vom Siedepunkt 190 bis 193° im verschlossenen Rohr 24 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die bräunlich gewordene Flüssig-

*) Diese Annalen **225**, 281.

keit rectificirt. Dabei destillirte ein Theil von 100 bis 140°, ein anderer von 180 bis 200° und ein dritter von 230 bis 240°. Das von 180 bis 200° Uebergegangene wurde abermals im Rohr eingeschlossen und 12 Stunden auf 190° erhitzt. Bei seiner Rectification zeigte sich, dafs es in die gleichen Producte zersetzt worden war.

Die bei 230 bis 240° siedende Parthie besafs das spec. Gewicht von 1,001 bei + 20°, es war fast reines *Aethylidenoxybutyrat.*

Die niedriger siedende Parthie liefs sich zerlegen in von 118 bis 120° Siedendes, das aus *Essigsäure* bestand, und in von 130 bis 140° Uebergehendes, das sich seinen Eigenschaften und der Analyse nach als hauptsächlich aus *Essigsäureanhydrid* bestehend erwies.

Demnach entsteht also bei dieser Einwirkung kein gemischter Aethylidenäther, vielmehr findet im Wesentlichen eine Verdrängung des Acetyls der Verbindung durch das Butyryl des angewandten Anhydrids unter Bildung von *Essigsäureanhydrid* statt. Der kohlenstoffreichere Säurerest verdrängt also den kohlenstoffärmeren aus der Verbindung. Wahrscheinlich hängt dies mit der gröfseren Beständigkeit zusammen, welche die Aethylidenoxyäther kohlenstoffreicherer Säuren denen kohlenstoffärmerer Säuren gegenüber in höherer Temperatur zeigen. Daraus erklärt sich auch die erhaltene gröfsere Ausbeute bei der Darstellung der Aethylidenoxyäther mit kohlenstoffreicheren Säuren.

Ich will hier kurz noch eines Versuches gedenken, welcher ebenfalls zu dem Zweck angestellt wurde, gemischte Aethylidenäther zu erzeugen. Es wurde nämlich Natriumacetat und Natriumbutyrat zu gleichen Mischungsgewichten angewandt, das einemal zusammengeschmolzen, das anderemal in wässeriger Lösung gemischt zur Trockene und eingedampft, und auf das

fein gepulverte Salzgemisch Aethylidenoxychlorid in gleicher Weise, wie oben angegeben, einwirken gelassen. Auch hier wurde kein Aethylidenacetobutyrat, sondern nur ein Gemenge von Aethylidenacetat und Aethylidenbutyrat erhalten.

8) *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylidenoxybutyrat.*

30 g Aethylidenoxybutyrat (1 Mgt.) wurden mit 12,5 g Essigsäureanhydrid (1 Mgt.) im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden auf 180° erhitzt. Bei der Rectification der bräunlich gewordenen Flüssigkeit liefs sich ein niedriger, von 100 bis 150° siedender, und ein höher, bei 230 bis 240° siedender Theil gewinnen, kein Product aber vom Siedepunkt des Aethylidenoxyacetats. Das Essigsäureanhydrid vermag also aus dem Aethylidenoxybutyrat Buttersäureanhydrid *nicht* zu bilden; es bleibt im Wesentlichen ohne Einwirkung auf dasselbe.

9) *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylidenoxyformiat.*

Erhitzt man äquivalente Mengen beider Substanzen im verschlossenen Rohr auf 150°, so tritt bald ein Platzen des letzteren ein; dasselbe geschah auch nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 100°. Offenbar findet hierbei unter Bildung von Kohlenoxyd tiefere Zersetzung statt.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs ich Versuche unternommen habe, um zu erfahren, ob es möglich ist den zweisäurigen Alkohol, von dem sich die beschriebenen Sauerstoffsäureäther ableiten, den *Aethylidenoxyalkohol* oder den *Isodihydroxyläthyläther* darzustellen.

XXIII. Untersuchungen über Schwefelverbindungen.

10) Ueber die Einwirkung von Bleihydroxyd und Silberoxyd auf die wässerige Lösung von Natriumpentasulfid und Natriumdithionit;

von *Demselben.*

I.

H. Böttger*) hat in seiner Abhandlung über die Constitution der Alkalipolysulfide gezeigt, dafs das Natriumpentasulfid beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit Bleihydroxyd neben Bleisulfid und Wasser nur Natriumdithionit, das Natriumtetrasulfid bei gleicher Behandlung aufserdem aber noch Natriumhydroxyd, keines von beiden aber Natriumsulfat liefert.

Er hat dies durch die Annahme erklärt, dafs das Natriumpolysulfid sich verhalte wie Natriummonosulfid + Schwefel, das Monosulfid durch Umsetzung mit Bleihydroxyd in Bleisulfid und Natriumhydroxyd verwandelt werde und dieses letztere mit dem zuerst abgeschiedenen Schwefel beim Kochen sodann das Dithionit erzeuge. Ich meinestheils habe die Richtigkeit dieser Auffassung in einer Anmerkung durch den Hinweis auf das bekannte Verhalten der löslichen Metallmonosulfide zu Bleihydroxyd und Kupferoxyd, welches damit völlig im Einklang steht, zu bestätigen versucht.

Da mit der Richtigkeit dieser Auffassung aber der Beweis für die Unrichtigkeit der Ansicht, die Polysulfide seien Thiosulfate, gegeben war, so hielt ich die Sache einer experimentellen Prüfung für nicht unwerth. Dieselbe wurde so ausge-

*) Diese Annalen **223**, 344.

führt, dafs frisch gefälltes feuchtes Bleihydroxyd resp. Silberoxyd und frisch bereitete Natriumpentasulfidlösung mit einander in einem Stöpselcylinder *bei gewöhnlicher Temperatur* bis zur völligen Umsetzung geschüttelt wurden.

1. Versuch. — In einer Glasröhre wurden 20 cbcm einer alkoholischen Natriumhydroxydlösung von 5,52 pC. Na_2O-gehalt unter möglichster Abhaltung der Luft mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt, dann weitere 20 cbcm der Natronlösung dazugefügt und so lange geschüttelt, bis das erst ausgeschiedene Natriumhydrosulfid wieder in Lösung gegangen war. Sodann wurden 4,5 g getrocknete Schwefelblumen dazugegeben und die zugeschmolzene Röhre im Wasserbad so lange erhitzt, bis sich der Schwefel gelöst hatte. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, der Alkohol im Wasserbad im Wasserstoffgasstrom abdestillirt, der Rückstand vom Pentasulfid in Wasser gelöst und mit so viel *Bleihydroxyd*, dafs auf 1 Mgt. Schwefel im Polysulfid 1 Mgt. Blei im Hydroxyd kam ($3\,Na_2S_5$: $5\,Pb_3O_4H_2$), in einem Stöpselcylinder zusammengebracht und derb durchgeschüttelt. Bei eintretender geringer Erwärmung wurde der Cylinder mit kaltem Wasser gekühlt. Angewandt wurden aus 70 g Bleizucker dargestellte 42 g feuchtes Bleihydroxyd. Nach ½ stündigem häufigen Schütteln hatte die Umsetzung völlig stattgefunden, denn die erst gelbe wässerige Lösung war nun farblos geworden und entwickelte beim Uebersättigen mit Säure keinen Schwefelwasserstoff mehr.

Nun wurde filtrirt und der schwarze flockige Rückstand völlig ausgewaschen. Das Filtrat reagirte stark alkalisch. Durch Titration wurden darin gefunden : 2,1 g Na_2O. Beim Uebersättigen mit der Normalsäure trat allmählich eine geringe Ausscheidung von Schwefel ein, ein Beweis, dafs ein klein wenig Dithionit vorhanden war.

In den angewandten 40 cbcm 5,52 procentiger alkoholischer Natriumhydroxydlösung sind aber enthalten 2,2 g Na_2O. Wieder erhalten wurden also 2,1 g Na_2O. Demnach war fast genau die ganze Menge vom angewandten Natriumhydroxyd nach der Umsetzung als solches wieder entstanden. Die Einwirkung konnte also nur nach der Gleichung:

$$(I)\ 3Na_2S_5 + Pb_3O_4H_2 + 2H_2O = 6NaOH + 12S + 3PbS$$

verlaufen sein. Der unlösliche schwarze Rückstand mufste also aus Bleisulfid, Schwefel und zu viel angewandtem Bleihydroxyd bestehen, weil von letzterem die durch die Gleichung:

$$(II)\ 3Na_2S_5 + 5Pb_3O_4H_2 = 3Na_2SO_4 + 15PbS + 5H_2O.$$

geforderte Menge genommen worden war.

Dieser Rückstand wurde bei 100° getrocknet, danach mit Schwefelkohlenstoff gekocht und so eine beträchtliche Menge Schwefel ausgezogen. Das überschüssige Bleihydroxyd wurde durch verdünnte Salpetersäure vom Bleisulfid getrennt.

2. *Versuch.* — 10 cbcm derselben Natronlauge wurden in ganz analoger Weise im Rohr in Hydrosulfid und darauf durch Zufügen von weiteren 10 cbcm Lauge in Monosulfidlösung und schliefslich durch Zugabe von 2,225 g Schwefelblumen, Verschliefsen des Rohres und Erhitzen bis zur völligen Lösung in Natriumpentasulfid verwandelt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, der Alkohol im Wasserbad abdestillirt und die warme Lösung des Rückstandes von Na_2S_5 in einem Stöpselcylinder mit aus 35 g Bleizucker dargestellten 21,0 g feuchtem Bleihydroxyd geschüttelt. Nach Verlauf von kaum $^1/_4$ stündigem häufigen Schütteln war die Umsetzung vollendet, die Flüssigkeit vollkommen farblos. Nach dem Filtriren wurde das stark alkalische Filtrat titrirt. Es ergab 1,1 g Na_2O d. h. die gleiche Menge, welche in der angewandten Natronlauge enthalten war, neben einer Spur von Dithionit. Nicht die

geringste Menge von Sulfat war gebildet worden. Der ausgewaschene Rückstand wurde nun mit verdünnter überschüssiger Salpetersäure in der Kälte behandelt, bis alles zu viel angewandte Bleihydroxyd gelöst war und abermals filtrirt. Das Filtrat lieferte nach dem Eindampfen 23,8 g Bleinitrat, entsprechend 16,5 g $Pb_3O_4H_2$. Der schwarze Rückstand wurde nach dem Auswaschen getrocknet (er wog 6,0 g) und mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff bei Siedhitze ausgezogen. Der letztere hinterliefs nach dem Verdunsten 2,14 g Schwefel. Nach der Gleichung :

$$3\,Na_2SS_4 + 5\,Pb_3O_4H_2 = 3\,Na_2O + H_2O + 12\,S + 3\,PbS + 4\,Pb_3O_4H_2$$

	berechnen sich :	erhalten wurde :
unverändert gebliebenes $Pb_3H_2O_4$	16,8 g	16,5 g
Bleisulfid + Schwefel	6,0 g	6,0 g
Schwefel	2,2 g	2,1 g.

Damit ist also der Beweis geliefert, dafs die Einwirkung des Bleihydroxyds auf eine Natriumpentasulfidlösung *bei gewöhnlicher Temperatur* vollständig nach Gleichung (I) verläuft, dafs sich das Natriumpentasulfid also thatsächlich verhält wie Natriummonosulfid + Schwefel.

Es kann danach keinem Zweifel unterliegen, dafs das beim Kochen einer Natriumpolysulfidlösung mit überschüssigem Bleihydroxyd auftretende Natriumsalz der *unterschwefligen Säure* seine Entstehung nicht einer primären Reaction, d. h. einer einfachen Auswechslung von Polysulfidschwefel gegen Sauerstoff verdankt, sondern die Folge ist einer *secundären* Reaction, nämlich der Einwirkung des zuerst abgeschiedenen Polysulfidschwefels auf die durch Umsetzung entstandene Natronlauge, wie es Böttger*) in seinen Gleichungen angenommen hat.

---

*) Diese Annalen **223**, 344.

3. Versuch. — Wendet man an Stelle des Bleihydroxyds das *Silberoxyd* an, so zeigt sich, dafs die Reaction in gleicher Weise verläuft, nämlich ebenfalls zunächst unter Abscheidung von Schwefel : Argentisulfid und Natriumhydroxyd gebildet wird.

Zur Darstellung des Natriummonosulfids wurden 10 cbcm der alkoholischen Natronlauge von 5,52 pC. Na_2O-gehalt verwandt und durch Zufügen von 1,12 g Schwefel daraus in gleicher Weise wie bei den vorigen Versuchen das Polysulfid erzeugt. Seine wässerige Lösung wurde nun im Stöpselcylinder mit 11 g frisch gefälltem Silberoxyd zusammengebracht und durchgeschüttelt, d. h. soviel, dafs aller Polysulfidschwefel sich gegen Sauerstoff auswechseln und Natriumsulfat entstehen konnte. Die gelbe Flüssigkeit wurde nach kurzer Zeit völlig farblos. Es wurde darauf filtrirt und das Zurückbleibende gut ausgewaschen. Das Filtrat reagirte stark alkalisch, es enthielt 0,40 g Na_2O, *kein Dithionit*, aber eine gewisse Menge Sulfat, nämlich 0,29 g mit 0,10 g Na_2O. Von den angewandten 0,55 g Na_2O wurden also wieder erhalten als Na_2O 0,40 g und als Sulfat 0,10 g. Der ausgewaschene dunkelrothbraune Rückstand wurde mit kalter verdünnter Salpetersäure im Ueberschufs behandelt, wobei seine dunkelbraune Farbe in Schwarz überging. Das in Lösung gegangene Silberoxyd wurde durch Fällung mit Salzsäure bestimmt. Seine Menge betrug 8,7 g. Der schwarze Rückstand wurde bei 100° getrocknet und danach mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Die in Lösung gegangene Menge Schwefel betrug 0,77 g.

Angewandt :		Gefunden :	
Na_2O	0,55 g	Na_2O	0,40 g als NaHO
			0,10 g „ Sulfat
S	1,12 g	S	0,77 g.

Angewandt :	Gefunden :
AgO 11,00 g	AgO 8,7 g unverändert
	2,3 g als Argentisulfid.

Diese Resultate zeigen also, dafs der Hauptsache nach die Wirkung des Silberoxyds auf das Natriumpentasulfid *analog verläuft, wie die des Bleihydroxyds*, dafs nämlich das Polysulfid zunächst in Monosulfid und Schwefel zerfällt, das erstere dann aber weiter in Natriumoxyd umgesetzt wird.

Zu erklären bleibt nur noch die gleichzeitige Bildung der Schwefelsäure bei diesem Versuch. Ihre Entstehung könnte man so zu deuten geneigt sein, dafs sie in der That durch einfache Auswechslung von Polysulfidschwefel gegen Sauerstoff entstände; indefs es giebt dafür noch eine andere Erklärung. Es ist bekannt, dafs das Bleihydroxyd, wenn es mit Schwefel auf 100° erhitzt wird, den letzteren unter gleichzeitiger Bildung von Bleisulfid zu schwefliger Säure oxydirt und ebenso, dafs das Silberoxyd, wenn dasselbe mit fein vertheiltem Schwefel (Schwefelmilch) trocken zusammengerieben wird, den letzteren unter Feuererscheinung oxydirt. Nimmt man nun an, dafs diese Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure durch Silberoxyd auch vor sich geht, natürlich nur langsamer, wenn beide Substanzen bei Gegenwart von Wasser zusammenkommen, so hat man einen zureichenden Grund für die Bildung dieser Säure im angeführten Versuche gefunden. Dafs dem nun wirklich so ist, lehrt der folgende Versuch.

Durch Waschen mit Wasser völlig von Säure befreite Schwefelblumen wurden mit Silberoxyd und Wasser in der Kälte geschüttelt. Nach 5 Minuten bereits konnte im Filtrat eine geringe Menge Schwefelsäure nachgewiesen werden, welche mit der Zeit wesentlich zunahm. Kocht man, so tritt bemerkbare Dunkelfärbung des Unlöslichen und bedeutendere Schwefelsäurebildung ein. Löst man nun das unverändert

gebliebene Silberoxyd in überschüssiger verdünnter Salpetersäure, so bleibt im ersteren Fall von unlöslichem Schwefelsilber braun, im letzteren Fall schwarz gefärbter Schwefel zurück. Wenn danach also das Silberoxyd im Stande ist, bei Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur schon den körnig-krystallinischen Schwefel der Schwefelblumen allmählich zu Schwefelsäure zu oxydiren, wie viel mehr wird dies der Fall sein mit dem durch Zersetzung des Polysulfids sich abscheidenden äufserst fein vertheilten Schwefel der Schwefelmilch.

So sehen wir also, dafs die Bildung der Schwefelsäure bei unserem Versuch sich einfach durch die Wechselwirkung von Silberoxyd und Schwefel erklärt nach der Gleichung :

$$4 AgO + 4 S = SO_4Ag + 3 AgS.$$

und dafs ein genügender Grund für die Annahme, die mit gebildete Schwefelsäure verdanke ihre Entstehung einer einfachen Auswechslung des Polysulfidschwefels gegen Sauerstoff, *nicht* vorhanden ist.

II.

Die wässerige Lösung des Natriumdithionits reagirt ganz schwach alkalisch, so schwach, dafs schon ein einziger Tropfen sehr verdünnter Essigsäure sie sauer reagirend macht, ohne eine Trübung zu bewirken. Trägt man in eine Lösung von Natriumdithionit aber feuchtes Bleihydroxyd ein, so wird dieselbe sofort *stark alkalisch.* Das Bleioxyd macht also aus dem Salz Natriumoxyd frei. Ebenso verhält sich Silberoxyd.

Bei einem *ersten* Versuch wurden 0,602 g krystallisirtes Natriumdithionit in 12 g Wasser gelöst, mit 4 g Silberoxyd ¼ Stunde lang *in der Kälte* geschüttelt und dann filtrirt. Das stark alkalisch reagirende Filtrat wurde mit verdünnter

Essigsäure titrirt. Gefunden wurden 0,074 g Na_2O = 46,7 pC. desjenigen Natriumoxyds, welches in Form von Dithionit angewandt worden war; denn dasselbe enthielt 0,150 g Na_2O. Es war nur *eine Spur Schwefelsäure* darin nachweisbar. Beim Kochen des neutralisirten Filtrats trübte sich dasselbe unter Abscheidung von wenig Argentisulfid, so dafs man den Procefs als nach der Gleichung :

$$2\,S_2O_3Na_2 + AgO = (S_2O_3Na_2 + S_2O_3Ag) + Na_2O$$

verlaufend sich denken kann.

Bei einem *zweiten* Versuch wurden verwandt 0,598 g krystallisirtes Natriumdithionit in 12 g Wasser gelöst und diese Lösung mit ebenfalls 4 g Silberoxyd *in der Kälte* unter öfterem Umschütteln 18 Stunden stehen gelassen. Danach wurde filtrirt. Das alkalische Filtrat wurde titrirt, es ergab 40,3 pC. freies Na_2O vom angewandten Dithionit. In der Lösung war Silber nur in Spuren, dagegen mehr Schwefelsäure vorhanden.

Bei einem *dritten* Versuch wurden 0,601 g krystallinisches Natriumdithionit und 4,1 g Silberoxyd angewandt und nur 5 Minuten lang geschüttelt. Das in Freiheit gesetzte Natriumoxyd betrug jetzt 56,8 pC. der im Dithionit enthaltenen Natriumoxydmenge, ein Zeichen also, dafs so lange das durch Umsetzung erst entstehende Doppelsalz $S_2O_3Na_2 + S_2O_3Ag$ sich noch nicht ganz als unlöslich abgeschieden hat, auch ein Theil dieses unter Bildung von S_2O_3Ag weiter verändert wird. Die erst gebildete Natriumoxydmenge nimmt dann allmählich mit der Zeit wieder ab durch die langsame Zersetzung dieses letzteren Salzes in $AgS + SO_3$. Die Farbe des angewandten Silberoxyds hatte in diesem Versuch einen sichtbar helleren Ton angenommen.

Wird überschüssiges Silberoxyd mit einer Lösung von

Natriumdithionit *gekocht*, so erhält man ein Filtrat, das nach dem Eindampfen nur Natriumsulfat hinterläfst.

Die Einwirkung des Silberoxyds auf Natriumdithionit verläuft also *nicht so*, dafs einfach S gegen O ausgetauscht würde, sondern in folgenden drei Phasen:

$$S_2O_3Na_2 + AgO = S_2O_3Ag + Na_2O$$
$$S_2O_3Ag = AgS + SO_3$$
$$SO_3 + Na_2O = SO_4Na_2$$
$$\Sigma\ S_2O_3Na_2 + AgO = AgS + SO_4Na_2.$$

Als Resultat ergeben diese Versuche, dafs die Auffassung, *die Polysulfide sowohl als die Dithionite seien Thiosulfate, falsch ist.*

Synthese des Homochinins;

von *O. Hesse.*

(Eingelaufen den 5. October 1884.)

Vor Kurzem *) zeigte ich, dafs das Homochinin bei seiner Behandlung mit Natronlauge Chinin liefert. Schon nach *zweimaliger* Fällung der Substanz mit Natronlauge und Ausschütteln des Gefällten mit Aether ergab sich vollkommen reines Chinin. Am einfachsten wurde diese Umwandlung in der Art erzielt, dafs man die erwärmte Auflösung von Homochinin in Benzol mit Natronlauge schüttelte **). Da sich in der Benzollösung

*) Diese Annalen **225**, 106.

**) In Rücksicht auf eine jetzt noch andauernde Untersuchung eines anderen Alkaloïds habe ich diesen Versuch früher nicht ange-

alsdann *nur* Chinin vorfand, so glaubte ich auch ohne vorherige quantitative Bestimmungen annehmen zu können, dafs das Homochinin *vollständig* in Chinin umgewandelt werde und daher eine Modification desselben sei. Für die Richtigkeit dieser Annahme schienen zudem mehrere Eigenschaften zu sprechen, welche das Homochinin mit dem Chinin gemeinsam hat.

Paul und Cownley*) haben nun meine Versuche wiederholt und gefunden, dafs sich zwar aus Homochinin mittelst Natronlauge sehr leicht Chinin darstellen läfst, dafs aber die Menge desselben doch nur etwa die Hälfte des angewandten Homochinins beträgt, indem der Rest des letzteren in der Natronlauge gelöst bleibt nnd ein besonderes Alkaloïd ist, das sie Cupreïn nannten.

Angesichts dieser Differenz habe ich das Homochinin von neuem geprüft und zwar in seiner Auflösung in Benzol. Hierbei wurden Resultate erhalten, welche die betreffenden Angaben von Paul und Cownley bestätigen.

In einem Versuch wurde die Menge des entstandenen Chinins zu 52 pC. bestimmt, woraus sich die Menge des Cupreïns, als Rest des Homochinins gedacht, zu 48 pC. ergeben würde.

Das Cupreïn krystallisirt aus Aether, beiläufig erwähnt, in farblosen, concentrisch gruppirten kleinen Prismen, welche bei 191° schmelzen. Es löst sich ohne Fluorescenz in ver-

---

führt. — Den Versuch mit Aether habe ich inzwischen dahin abgekürzt, dafs ich die saure Lösung des Homochinins mit überschüssiger Natronlauge ausfälle, das Gefällte mit Aether aufnehme und die ätherische Lösung, getrennt von der Unterlauge, für sich mit etwas Natronlauge schüttele.

*) Pharm. J. Transact. [3] **15**, 221.

dünnter überschüssiger Schwefelsäure; jedoch giebt diese Lösung mit Chlor und überschüssigem Ammoniak die grüne Färbung, wenn gleich nicht so intensiv, wie Chinin. Sowohl mit Säuren wie mit Basen bildet es Verbindungen, von denen z. B. das neutrale Sulfat in zarten, in kaltem Wasser sich schwer lösenden Prismen, das Chlorhydrat in kleinen Nadeln, das Natriumsalz in farblosen atlasglänzenden Blättchen krystallisirt.

Das Homochinin ist nun eine Verbindung der letzteren Art. Löst man nämlich Cupreïn und Chinin in dem oben ermitteltem Verhältnifs in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, fällt diese Lösung mit Ammoniak und schüttelt das Gefällte mit Aether aus, so krystallisirt jetzt aus der Aetherlösung *Homochinin* *). Es ist das die einfachste Art, um absolut reines Homochinin darzustellen.

Da sich das Cupreïn ziemlich leicht aus der China cuprea darstellen läfst, wie ich später zeigen werde, so dürfte es sich empfehlen, das *Homochinin zukünftig* anstatt in der jetzt üblichen Weise *synthetisch darzustellen.*

---

*) Das Homochinin ist eine Verbindung von gleichen Moleculen Cupreïn und Chinin; die nähere Formel desselben werde ich später mittheilen, nachdem ich noch einige Bestimmungen vom Cupreïn ausgeführt haben werde.

Ueber Aethylenamidobenzoësäuren;

von *Hugo Schiff* und *C. Parenti.*

(Eingelaufen den 8. August 1884.)

In einer vor Kurzem veröffentlichten Notiz *) beschäftigte ich mich mit den beiden Benzamoxalsäuren:

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_4.CO_2H \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CO.NH.C_6H_4.CO_2H \\ | \\ CO.NH.C_6H_4.CO_2H \end{array},$$

analog zusammengesetzt den beiden Aniliden:

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO.NH.C_6H_5 \end{array},$$

während die beiden Verbindungen:

$$\begin{array}{l} CO \\ | \\ CO \end{array}\!\!>N.C_6H_5 \qquad \begin{array}{l} CO \\ | \\ CO \end{array}\!\!>N.C_6H_4.CO_2H,$$

bis jetzt nicht erhalten werden konnten.

Dieselbe Analogie zwischen Aniliden und den entsprechenden Derivaten der Metaamidobenzoësäure bewährt sich auch für die Malonsäure und Dr. G. Pellizzari hat sie auch bei im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen für die Derivate der Bernsteinsäure und Sebacylsäure bestätigt.

Nahezu zeigt sich dasselbe auch für die entsprechenden Abkömmlinge des Aethylens und Aethylidens. Vor etwa 20 Jahren habe ich die beiden Aethylidenderivate des Anilins kennen gelehrt, welche den beiden von A. W. Hofmann früher erhaltenen Aethylenderivaten jener Base isomer sind. Das bei jener Reaction vorzugsweise sich bildende Aethylidenderivat ist analog der Aethylidenamidobenzoësäure, welche

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 401 und 1033.

ich vor einigen Jahren (diese Annalen **210**, 117) beschrieben habe :

$$CH_3 . CH{=}NH . C_6H_5 \qquad CH_3 . CH{=}NH . C_6H_4 . CO_2H.$$

Bei Einwirkung überschüssigen Anilins auf Aethylenbromür erhielt A. W. Hofmann als Hauptproduct das :

Aethylendiphenyldiamin, $\begin{matrix} CH_2 . NH . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . NH . C_6H_5 \end{matrix}$.

Nach der oft bewährten Analogie war also zu schliefsen, dafs bei Einwirkung von Metaamidobenzoësäure auf Aethylenbromür sich vorzugsweise die Verbindung $\begin{matrix} CH_2 . NH . C_6H_4 . CO_2H \\ | \\ CH_2 . NH . C_6H_4 . CO_2H \end{matrix}$ bilden werde, ein Schlufs, welcher durch den Versuch vollkommen bestätigt wurde.

P. Griefs hat bereits 1872 *) bemerkt, dafs jene beiden Körper aufeinander einwirken, ohne später darauf zurückgekommen zu sein. Gelegentlich meiner Untersuchung über die Aldehydderivate der Metaamidobenzoësäure hatte ich auch eine Probe der Aethylenverbindung dargestellt, jedoch ohne sie zu analysiren. Erst im Laufe des letzten Jahres habe ich Dr. C. Parenti veranlafst, diese Verbindung etwas eingehender zu untersuchen.

Eine mit Aethylenbromür vermischte, heifs gesättigte alkoholische Lösung von Metaamidobenzoësäure kocht man einen Tag lang am Rückflufskühler. Nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibt eine gelbliche Krystallmasse zurück, aus welcher warmes Wasser viel Bromwasserstoffsäure und etwas freie Amidobenzoësäure auszieht. Der in Wasser nicht lösliche Antheil wird nun aus Alkohol fractionirt krystallisirt. Man erhält dabei zuerst einen gelben, auch bei 300° nicht schmelz-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 1043.

baren Körper und weiterhin ein farbloses Krystallpulver, welches bei 222 bis 225° schmilzt. Diese letztere Verbindung erweist sich bei der Analyse als :

Aethylendibenzamsäure, $C_2H_4\langle{NH . C_6H_4 . CO_2H \atop NH . C_6H_4 . CO_2H}$.

I. 0,2485 g gaben 0,5819 CO_2 und 0,1228 H_2O.
II. 0,2538 g „ 0,5957 „ „ 0,1257 „
III. 0,2250 g „ 0,5262 „ „ 0,1090 „

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	64,00	63,87	64,01	63,78
H	5,33	5,49	5,50	5,38.

Die Ausbeute beträgt etwa 30 pC. der angewandten Säure. Die neue Säure ist kaum löslich in Wasser, löst sich leicht in kochendem Weingeist und in der Kälte mit gröfster Leichtigkeit in caustischen Alkalien. Endlich ist sie auch in nicht zu verdünnter Salzsäure löslich. — Wird die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat versetzt, so scheidet sich alsbald ein Kupfersalz in Form eines grünblauen Pulvers ab, welches in heifsem Wasser etwas löslich ist. Ueber Schwefelsäure getrocknet zeigt es die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O_4Cu + H_2O$. Das Wassermolecul entweicht bei 100°.

I. 0,2978 g verloren bei 100° 0,1440 H_2O und gaben 0,0634 CuO.
II. 0,8074 g gaben 0,1660 CuO.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_4Cu , H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	4,74	4,83	—
CuO	20,95	21,29	20,56.

Nickelchlorür fällt aus dem neutralen Ammoniaksalz ein hellgrünes Nickelsalz, während das Ammoniaksalz der Metaamidobenzoësäure durch Nickelchlorür nicht gefällt wird.

Die bei der systematischen Krystallisation des in Wasser nicht löslichen ersten Reactionsproductes zuerst sich abscheidende Fraction, welche auch gegen 300° nicht schmilzt, ist

in allen Lösungsmitteln weit weniger löslich als die Aethylendibenzamsäure und bleibt immer etwas gelblich gefärbt. Auch diese Verbindung ist eine schwache Säure, löst sich leicht in Ammoniak und kann daraus durch Säuren wieder gefällt werden. Die Analyse ergab folgende Werthe für zwei verschiedene Präparate :

I. 0,2235 g Substanz gaben 0,5384 CO_2.

II. 0,2294 g " " 0,5522 " und 0,1158 H_2O.

III. 0,2390 g " " 0,5744 " " 0,1156 "

	Gefunden			
	I.	II.	III.	Mittel
C	65,70	65,65	65,55	65,63
H	—	5,60	5,37	5,48.

Diese Verbindung bildet etwa den vierten Theil des Reactionsproductes und ihrem Verhalten nach ist sie ebenfalls eine Aethylenamidobenzoësäure, aber jedenfalls eine viel condensirtere. Die wahre Formel der Verbindung kann in gegenwärtigem Fall nicht durch die Analyse bestimmt werden und auch die Analyse von Salzen wäre völlig ungenügend, weil die höheren Aethylenamidobenzoësäuren nur sehr geringe Zusammensetzungsdifferenzen zeigen. Sie entsprechen alle der allgemeinen Formel :

$$n\,C_7H_7NO_2 + (n-1)\,C_2H_4Br_2 - 2(n-1)\,HBr.$$

Nun berechnet sich beispielsweise :

für $4\,C_7H_7NO_2 + 3\,C_2H_4Br_2 - 6\,HBr$

in 100 Theilen : 65,18 C und 5,43 H ;

für $10\,C_7H_7NO_2 + 9\,C_2H_4Br_2 - 18\,HBr$

in 100 Theilen : 65,83 C und 5,49 H,

Zahlen, welche bei der Natur der Verbindung und bei dem ungewissen Erfolg des Reinigungsverfahrens recht wohl beide auf obige Analysen bezogen werden könnten.

Für die Formel der Aethylendibenzamsäure konnte indessen durch Einführung von Alkoholradicalen eine weitere

Stütze erhalten werden. Wird 1 Mol. der Säure in alkoholischer Lösung mit 4 Mol. Kalihydrat und 6 Mol. Jodäthyl etwa 0 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so scheidet sich reichlich Jodkalium aus. Bei langsamem Eindampfen auf dem Wasserbad bleibt eine gelbliche dickflüssige Masse, welche sich leicht in Weingeist und in Chloroform löst, aber beim Abdunsten stets wieder in derselben Form zurückbleibt. Wird die Masse mit verdünntem wässerigem Ammoniak behandelt, so löst dieses eine harzige Substanz und es bleibt dann eine wenig gefärbte krystallinische Verbindung, welche sich wenig in Aether löst und aus warmem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält dann farblose Nadeln oder auch etwas dickere Prismen, welche doppelbrechend sind und öfters Zwillingskrystalle der bekannten Gypsform zeigen. Sie schmelzen unzersetzt bei 98 bis 100°. In Wasser sind sie auch in der Wärme nicht löslich.

0,2436 g gaben 0,6214 CO_2 und 0,1730 H_2O.

0,3240 g „ 20 cbcm N bei 22,5° und 759 mm, entsprechend 18,5 cbcm, corr. = 0,0232 N.

Diese Werthe entsprechen einer vierfach äthylirten Aethylendibenzamsäure, oder dem Diäthyläther der Aethylendiäthyldibenzamsäure :

$$\begin{array}{l} CH_2-N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_6H_4 . CO_2 . C_2H_5 \end{cases} \\ | \\ CH_2-N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_6H_4 . CO_2 . C_2H_5 . \end{cases} \end{array}$$

	Berechnet	Gefunden
C	69,90	69,60
H	7,80	7,90
N	6,80	7,16.

Ein derartiger Körper sollte sich weiterhin mit Jodalkylen vereinigen können und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die anfangs dickflüssige Masse bereits eine solche Verbindung enthielt, da die angewandte Menge von Jodäthyl auf die Bildung

von betaïnartigen Verbindungen berechnet war. Versuche, den Aether direct mit Jodmethyl zu Betaïnen zu verbinden, haben bis jetzt kein bestimmtes Resultat ergeben und sollen mit neu dargestelltem Material wiederholt werden.

Die Amide der Aethylenamidobenzoësäuren können erhalten werden, wenn man concentrirte alkoholische Lösungen der Amidobenzamide mit Aethylenbromür am Rückflufskühler kocht. Die Reaction erfolgt leichter als mit der Amidobenzoësäure, aber die Flüssigkeit färbt sich, wie es jedesmal beim Kochen weingeistiger Lösungen von Amidobenzamid der Fall ist. Wasser zieht aus dem Reactionsproduct eine gröfsere Menge von bromwasserstoffsaurem Amidobenzamid aus, welches nur wenig gefärbt erhalten wird. Der in Weingeist und leicht auch in Eisessig lösliche gefärbte Rückstand enthält auch in diesem Fall wenigstens zwei Aethylenderivate, welche sich durch ihre ungleiche Löslichkeit von einander trennen lassen, welche aber bis jetzt nicht analysirt worden sind.

Weder die Aethylenamidobenzoësäuren noch ihre mittelst des Amidobenzamids dargestellten Amide geben mit Furfurollösung jene prachtvoll rothe Färbung, welche die Amidobenzoësäuren und ihre Amide in so ausgezeichneter Weise hervorbringen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

Geschlossen am 18. October 1884.

Ueber die Constitution der Camphoronsäure;

von *J. Bredt.*

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 11. September 1884.)

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Campher bilden sich neben der Camphersäure noch eine gröfsere Anzahl anderer Producte, welche wiederholt Gegenstand der Untersuchung waren. Eine der ersten Forschungen in dieser Richtung war keine glückliche, denn die von Schwanert entdeckte Camphresinsäure *) wurde von Kachler als ein Gemenge von Camphersäure und einer anderen Säure erkannt. Diese neue Säure nannte Kachler Camphoronsäure, weil sie eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzt wie das Phoron.

Die Camphoronsäure läfst sich nach den Angaben von Kachler **) leicht gewinnen und findet sich in so bedeutender Menge vor, dafs Kachler nicht mit Unrecht sagt, sie sei für den Oxydationsprocefs des Camphers so charakteristisch wie die Camphersäure selbst.

Aus der Zusammensetzung der Camphoronsäure und ihrer Salze zog Kachler den Schlufs, dafs dieselbe eine dreiatomige aber nur zweibasische Säure sei. Die weitere Erforschung der Constitution dieser Säure wurde dann später das Thema zweier Inauguraldissertationen, welche aus dem chemischen Institut zu Würzburg herrühren. Die Autoren derselben,

---

*) Diese Annalen **128**, 77.

) Daselbst **159, 281.

Kissling *) und Neugebauer **), nehmen an, die Camphoronsäure sei eine Lactonsäure, welche aufser der für Lactone charakteristischen intramolecularen Anhydridbindung noch eine Carboxyl- und eine Ketongruppe enthalte. Allerdings konnte durch Einwirkung von Acetylchlorid und Valerylchlorid auf den Diäthyläther der entsprechenden Oxysäure der Beweis für die Anwesenheit der lactonbildenden Hydroxylgruppe nicht geliefert werden. Ebenso wenig gelang es, durch nascirenden Wasserstoff, selbst nach achtwöchentlicher Einwirkung, die vermeintliche Ketongruppe zu reduciren. Kissling zieht daher auch die Möglichkeit in Betracht, dafs an Stelle des CO-Restes eine dem Aethylenoxyd entsprechende Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff stattfinde. Neugebauer glaubt die Kissling'sche Ansicht durch die Beobachtung wesentlich zu stützen, dafs der Aether der γ-Oxyvaleriansäure bei der Destillation unter Alkoholabspaltung in das Valerolacton zurückverwandelt wird ***). Der Diäthyläther der Camphoronsäure geht nämlich bei der Destillation ebenfalls unter Verlust von Alkohol in den Monäthyläther der entsprechenden Anhydrosäure über. Auch Hjelt †), welcher

---

*) Untersuchungen über die Constitution der Camphoronsäure. Ein Beitrag zur Feststellung der Campherformel. Inauguraldissertation von R. Kissling, Tübingen 1878.

**) Ueber den Aethylester und das Amid der Normal-γ-Oxyvaleriansäure. Inauguraldissertation von E. L. Neugebauer, Würzburg 1883.

***) Ich hatte schon früher, bei Untersuchung des Lactons der Isocapronsäure, Gelegenheit, dieselbe Wahrnehmung zu machen. Ich stellte mir aus dem Silbersalz der entsprechenden Oxysäure den Aethyläther dar, um damit eine Reaction zu erzielen, welche möglicherweise, analog der Bildung von Crotonsäure aus β-Oxybuttersäure, durch Abspaltung von Wasser zur Brenzterebinsäure hätte führen können. Jedoch bereits bei der Destillation des Aethers wurde das Lacton zurückerhalten.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 796.

die Einwirkung von Ammoniak auf die Aether der Camphoronsäure studirte, spricht dieselbe als Lactonsäure an.

Da ich, im Anschlufs an die von mir gefundene Bildungsweise der Lactone, durch weitere Studien die mit Sicherheit als wahre Lactonsäure erkannte Methylglutansäure *) kennen gelehrt hatte, mufste es mich selbstverständlich interessiren, ob in der That in der Camphoronsäure ebenfalls eine Lactonsäure vorlag. Bei dieser Untersuchung habe ich gefunden, dafs in den oben citirten Abhandlungen verschiedene Ungenauigkeiten vorhanden sind und dafs die Camphoronsäure wahrscheinlich nicht als Lactonsäure zu betrachten ist. Eine vorläufige Mittheilung von Kachler und Spitzer **), in welcher neue Versuche über die Camphoronsäure angekündigt werden, veranlafst mich, die erhaltenen Resultate, so unvollständig sie auch sein mögen, schon jetzt mitzutheilen.

Im hiesigen chemischen Institut fanden sich reiche Mengen von Mutterlaugen vor, welche von der Darstellung der Camphersäure herrührten. Dieselben wurden mir von Herrn Geheimrath Kekulé für meine Untersuchung gütigst zur Verfügung gestellt. Die Camphoronsäure habe ich daraus nach Angabe Kachler's vermittelst des Baryumsalzes abgeschieden. Zur Reinigung der Säure habe ich nicht die von Kissling empfohlene Methode der fractionirten Fällung des Baryumsalzes angewendet, da ich für diesen Zweck das Calciumsalz besonders geeignet fand. Das stark gelb gefärbte Baryumsalz wurde mit Salzsäure zersetzt, die Lösung zur Trockne eingedampft und aus der zurückbleibenden zähen Masse die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Diese wird nach dem Vertreiben des Aethers in mäfsig verdünnter wässeriger Lösung mit Kalkmilch annähernd neutralisirt und auf dem Wasserbad erwärmt.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1780; diese Annalen **208**, 62.

) Wiener Monatshefte **5, 415 (1884).

Das Kalksalz fällt hierdurch als blendend weifses Pulver aus, während die Verunreinigungen in den Mutterlaugen bleiben. Das so erhaltene Kalksalz ist in viel Wasser löslich und zwar in kaltem leichter wie in heifsem. Die daraus gewonnene Camphoronsäure hat nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 136 bis 137°. Die Angabe von Kissling stimmt hiermit überein.

Baryumsalz. — Aus der reinen Säure wurde das Baryumsalz dargestellt, indem eine wässerige Lösung derselben mit Barytwasser annähernd neutralisirt und dann gekocht wurde. Das Baryumsalz fällt als sandiges Pulver aus, es ist im lufttrockenen Zustand wasserfrei und hat nach meiner Analyse die Formel $C_9H_{11}O_6ba_3$ *).

0,1478 g bei 220° getrocknet gaben 0,1223 $BaSO_4$, entsprechend 0,07191 Ba.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_6ba_3$	Gefunden
Ba	48,87	48,66.

In Kachler's Angaben über das camphoronsaure Baryum finden sich Widersprüche. So sagt Kachler an einer Stelle **), dafs das bei 100° getrocknete Baryumsalz von der Zusammensetzung $C_9H_9ba_3O_5 + H_2O$ bei 185° noch 1 Mol. Wasser verliere. An einer zweiten Stelle ***) dagegen behauptet er, das bei 210° getrocknete camphoronsaure Baryum besitze die Formel $C_9H_9O_5ba_3 + H_2O$. Wiederum an einer anderen Stelle †) findet sich ohne Angabe der Temperatur, bei welcher das Salz getrocknet wurde, für das camphoronsaure Baryum die erstere Formel des bei 185°

---

*) Ich bediene mich in dieser Abhandlung, ebenso wie es Kachler gethan hat, der halbirten Atomgewichte für zweiwerthige Elemente.

) Diese Annalen **159, 292.

***) Daselbst **162**, 262.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 487.

getrockneten Salzes $C_9H_9ba_3O_5$ wiederholt. Nachstehend lasse ich, um dem Leser die Mühe des Zurückgreifens auf das Original zu ersparen, die verschiedenen Analysen Kachler's folgen :

I.

1. 0,3442 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3216 CO_2 und 0,0824 H_2O.
2. 0,3529 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,2925 schwefelsauren Baryt.
3. 0,4607 g bei 100° getrocknet gaben 0,3807 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $C_9H_9ba_3O_5 + H_2O$	Gefunden 1.	2.	3.
C	25,68	25,49	—	—
H	2,61	2,66	—	—
ba	48,87	—	48,74	48,60.

0,4607 g bei 100° getrocknete Substanz verloren bei 185° 0,0204 Wasser und blieb das Gewicht bis 265° constant.

	Berechnet für $C_9H_9ba_3O_5 + H_2O$	Gefunden
H_2O	4,25	4,42.

II.

0,2885 g bei 210° getrocknet gaben 0,2365 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $C_9H_9ba_3O_5 + H_2O$	Gefunden
Ba	48,87	48,20.

III.

Hier werden nur die gefundenen Procentzahlen angegeben.

	Berechnet für $C_9H_9ba_3O_5$	Gefunden
Ba	51,05	51,02.

Calciumsalz. — Zur Darstellung des neutralen Kalksalzes empfiehlt Kachler, eine siedende Lösung von Camphoronsäure mit kohlensaurem Kalk abzusättigen. Dadurch fällt jedoch, wenn die Lösung nicht sehr stark verdünnt ist, der gröfste Theil des Kalksalzes aus und ist durch den etwa überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalk verunreinigt. Die Angabe von Kachler, dafs der neutrale camphoronsaure Kalk beim Er-

kalten der heifsen Lösung auskrystallisire, habe ich nicht bestätigt gefunden. Wird dagegen das Kalksalz nach meiner obigen Vorschrift dargestellt, so hat dasselbe die Zusammensetzung $C_9H_{11}O_6ca_3 + 6\,H_2O$, wie folgende Analyse zeigt :

0,2085 g des lufttrockenen Salzes gab bei 230° getrocknet 0,0593 H_2O und 0,1090 $CaSO_4$, entsprechend 0,03206 Ca.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_6ca_3 + 6\,H_2O$	Gefunden
Ca	15,66	15,38
$6\,H_2O$	28,2	28,4.

0,1415 g des bei 200° getrockneten Salzes ergaben 0,1049 $CaSO_4$, entsprechend 0,03085 Ca.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_6ca_3$	Gefunden
Ca	21,81	21,802.

Kachler nimmt für das von ihm erhaltene, bei 100° getrocknete Kalkalz die Zusammensetzung $C_9H_9ca_3O_5 + 2\,H_2O$ an, eine Formel, welche 36,85 pC. Kohlenstoff verlangt. Legt man jedoch der Berechnung die von ihm *) angegebenen Zahlen zu Grunde : aus 0,3388 g Substanz wurden 0,3637 CO_2 und 0,1754 kohlensaurer Kalk erhalten, so findet man für Kohlenstoff nur 35,49 pC. und nicht die von Kachler aufgestellte Zahl 36,29 pC. C.

Aus der darauf folgenden Analyse soll sich für das bei 320° getrocknete Kalksalz, analog der vermeintlichen Zusammensetzung des vorher erwähnten Baryumsalzes, die Formel $C_9H_9ca_3O_5$ ergeben. Diese Analyse bedarf sowohl für die berechneten wie für die gefundenen Zahlen einer Richtigstellung.

Wenn

1. 0,3592 g bei 320° getrocknet 0,5163 CO_2 und 0,1269 H_2O geben und
2. 0,4004 g bei 320° getrocknet 0,1249 Aetzkalk beim Glühen hinterlassen,

*) Diese Annalen 159, 291.

so leiten sich daraus folgende procentischen Werthe ab :

	Berechnet für $C_9H_8ca_3O_5$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	42,023	39,198	—
H	3,502	3,925	—
Ca	23,342	—	22,28.

Dagegen sind von Kachler die nachfolgenden Zahlen für seine Analysen ausgerechnet worden :

	Berechnet für $C_9H_9ca_3O_5$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	40,45	39,96	—
H	3,44	4,01	—
Ca	22,47	—	22,28

Merkwürdigerweise stimmen die richtig berechneten Werthe ziemlich genau auf das von mir erhaltene Kalksalz in getrocknetem Zustand, $C_9H_{11}O_6ca_3$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet für $C_9H_{11}O_6ca_3$	Gefunden (Kachler)
C	39,272	39,198
H	4,00	3,925
Ca	21,818	22,28.

Noch mehrere andere Analysen Kachler's sind von einem ähnlichen Mifsgeschick betroffen worden, wie die bereits erwähnten *). Die zweite Analyse des Kupfersalzes der Camphoronsäure a. a. O. S. 292 soll 29,15 pC. Cu ergeben haben. Auf Grund der vorausgeschickten Zahlen :

aus 0,5897 g Substanz wurden 0,2092 Kupferoxyd erhalten,

lassen sich dagegen nur 28,32 pC. Cu berechnen. In der darauf folgenden Analyse des wasserärmeren Kupfersalzes

---

*) Das Vorkommen derartiger Fehler zeigt besser als irgend eine Argumentation es vermöchte, wie mifslich die in neuerer Zeit vielfach übliche Art der Publication ist, nach welcher die directen Ergebnisse der Analysen verschwiegen und nur die aus ihnen berechneten Procentzahlen mitgetheilt werden. *D. R.*

hat sich offenbar ein Druckfehler eingeschlichen. Es heifst: 0,3786 g gaben 0,3786 g Kohlensäure, während die berechrechneten Procentzahlen auf etwa 0,301 g angewandter Substanz führen.

Silbersalz. — Von dem Silbersalz der Camphoronsäure sagt Kachler, dasselbe habe nur annähernd für das dreibasische Salz stimmende Zahlen ergeben; auch Kissling konnte das Silbersalz nicht in reinem Zustand gewinnen und nimmt an, er habe ein Gemenge des zwei- und dreibasischen Salzes unter Händen gehabt. Ich habe das Silbersalz aus dem bereits erwähnten Kalksalz dargestellt, indem ich eine siedende Lösung desselben mit einem kleinen Ueberschufs von salpetersaurem Silber versetzte. Das flockige Silbersalz setzt sich auf diese Weise schneller ab und läfst sich besser auswaschen, als wenn man in der Kälte operirt. Das Salz ist in heifsem wie in kaltem Wasser sehr wenig löslich und ist auch bei 100° ziemlich beständig. Es ist ein dreibasisches Salz und enthält ein Molecul Krystallwasser, welches bei 100° in kurzer Zeit entweicht.

1. 0,1745 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0060 Wasser und ergaben 0,1007 Ag.
2. 0,7823 g Substanz verloren bei 100° 0,0248 Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_6Ag_3 + H_2O$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Ag	58,16	57,71	—
H_2O	3,23	3,43	3,32.

Triäthyläther der Camphoronsäure. — Aus dem bei 100° getrockneten Silbersalz läfst sich vermittelst Jodäthyl der Triäthyläther der Camphoronsäure darstellen. Es wurde das zwei- bis dreifache der berechneten Menge Jodäthyl angewendet und das Silbersalz damit 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Den Camphoronsäureäther extrahirt man aus dem entstandenen Jodsilber mittelst wasserfreien Aethers und entfernt diesen sowohl wie das überschüssige Jodäthyl

durch Destillation auf dem Wasserbad. Der Ester hinterbleibt dann als eine fast geruchlose Flüssigkeit, welche beim Schütteln mit kohlensaurem Natron nicht gelöst wird und bei 301° unzersetzt siedet. Die Verbrennungen nach der Kopfer'schen Methode ausgeführt ergaben folgende Zahlen :

1. 0,2370 g Substanz lieferten 0,5144 CO_2, entsprechend 0,1403 C und 0,1797 H_2O, entsprechend 0,01996 H.
2. 0,1537 g lieferten 0,3347 CO_2, entsprechend 0,09128 C und 0,1200 H_2O, entsprechend 0,01333 H.

	Berechnet für $C_{15}H_{26}O_6$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	59,60	59,20	59,38
H	8,60	8,42	8,673
O	31,80	—	—

Dafs Kissling den Triäthyläther der Camphoronsäure aus dem Silbersalz nicht erhalten konnte, erklärt sich wohl daraus, dafs er das Salz in krystallwasserhaltigem Zustand mit Jodäthyl erhitzt hat. Der neutrale Aether wurde durch das vorhandene Wasser in den sauren Aether umgesetzt.

Mono- und Diäthyläther der Camphoronsäure. — Den sauren Aether der Camphoronsäure erhält man fast ausschliefslich, wenn man nach der Angabe von Kachler verfährt, indem man in die alkoholische Lösung der Säure Salzsäuregas einleitet. Nach dem Vertreiben des Alkohols und der Salzsäure hinterbleibt derselbe als eine stark saure Flüssigkeit, welche sich beim Schütteln mit kohlensaurem Natron gröfsten Theils auflöst. Von der geringen Menge des ungelöst gebliebenen Triäthyläthers läfst sich die Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether befreien, worauf durch Ansäuern der saure Ester wieder abgeschieden wird. Wird derselbe durch Aether aufgenommen, so bleibt er nach dem Verdunsten des Aethers als eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, welche alle die von Kissling für den Diäthyläther der Camphoronsäure angegebenen Eigenschaften besitzt. Bei der Destillation spalten

sich reichliche Mengen von Alkohol ab, unter Bildung des Monäthyläthers, und nach wiederholtem Fractioniren zeigt die Flüssigkeit den constanten Siedepunkt 302°. (Der gleiche Siedepunkt wurde auch für den Triäthyläther gefunden.) Die Analyse des entstandenen Monoäthyläthers der Anhydrocamphoronsäure ergab mir folgende Zahlen :

0,1787 g lieferten 0,1153 H_2O, entsprechend 0,012811 H und 0,3788 CO_2, entsprechend 0,103309 C.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_5$	Gefunden
C	57,89	57,806
H	7,02	7,17
O	35,09	—

Die Bildung eines Anhydrids unter Abspaltung von Alkohol erfolgt in ganz ähnlicher Weise bei der Destillation des sauren Methyl- und Aethyläthers der Camphersäure; jedoch entsteht in diesem Fall aus dem gebildeten Alkohol sofort der neutrale Aether der Camphersäure, während nur zur anderen Hälfte Camphersäureanhydrid neben Wasser auftritt, nach folgender Gleichung :

$$2\,(C_2H_5\,.\,H\,.\,C_{10}H_{14}O_4) = (C_2H_5)_2C_{10}H_{14}O_4 + C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$$ *).

Der Umstand, dafs die Camphoronsäure nicht nur zwei saure, sondern auch einen neutralen Aether bildet, macht es erforderlich, auch die Untersuchung von Hjelt**) über die Amide der Camphoronsäure, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die Aether***) entstehen, zu wiederholen, um so mehr, da seine bisherigen Resultate eine einfache Erklärung nicht zulassen.

Theoretische Betrachtungen.

Die angeführten Thatsachen scheinen mir fast mit Sicherheit zu beweisen, dafs die Camphoronsäure ihre sechs Sauer-

*) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie S. 519.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 796.

***) Die von Hjelt beobachtete feste Modification des Monäthyläthers habe ich bisher nicht constatiren können.

stoffatome in Form von Carboxylen enthält, und dafs derselben daher die Formel :

$$C_6H_{11}\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

zukommt. Das dreibasische Baryumsalz sowohl, wie das dreibasische Calciumsalz der Camphoronsäure fallen beim Kochen aus, auch wenn man die Säure nur so weit neutralisirt, dafs die Lösung noch stark sauer reagirt. Das Kalksalz, welches sich in viel Wasser auflöst, wird durch Kohlensäure nicht zersetzt. Wären diese Verbindungen basische Salze, so würden sie sich offenbar anders verhalten. Das dreibasische Silbersalz und der daraus gewonnene Triäthyläther sprechen ebenfalls für die besagte Auffassung *). Als selbstverständlich ergiebt sich daraus, dafs nascirender Wasserstoff auf die Camphoronsäure nicht einwirkt; auch haben wir gesehen, dafs die Entstehung eines Anhydrids bei der Destillation des entsprechenden Aethers, welcher um ein Molecul Alkohol reicher ist, keine Reaction ist, aus welcher man ohne Weiteres auf die lactonartige Natur des fraglichen Körpers schliefsen darf.

Nach den übereinstimmenden Angaben von Kachler

---

*) Die Mekonsäure und deren Abkömmlinge liefern uns allerdings den Beweis, dafs unter Umständen das alkoholische (nicht direct an den Benzolkern gebundene) Hydroxyl einen ausgeprägt sauren Charakter annehmen kann, in dem Grade, dafs es die Bildung von Ammoniak- und Silbersalzen gestattet und selbst die Austreibung der Kohlensäure aus deren Salzen veranlafst. Durch die interessanten Untersuchungen von Spiegel (diese Annalen **219**, 1) haben wir neuerdings in der Vulpinsäure und der Pulvinsäure Lactone mit ähnlichen Eigenschaften kennen gelernt.

Die Anwesenheit des Hydroxyls in allen diesen Körpern liefs sich durch Einführen von Acetyl constatiren. Nach den Angaben Kissling's ist die Camphoronsäure einer gleichen Reaction nicht zugänglich. Letzterer Versuch soll jedoch ebenfalls wiederholt werden.

und Kissling entsteht durch Schmelzen der Camphoronsäure mit Kalihydrat Buttersäure. Diese Buttersäure wurde von Kissling aus den Eigenschaften ihres Kalksalzes, so wie durch die Löslichkeit des Silbersalzes als Isobuttersäure erkannt. Unzweifelhaft ist der von Kissling hieraus gezogene Schlufs, dafs die Camphoronsäure die Isopropylgruppe des Camphers noch enthalte, durchaus berechtigt.

Wenn demnach eine Isopropylgruppe einerseits, andererseits drei Carboxylreste für die Camphoronsäure anzunehmen sind, so bleiben von den neun vorhandenen Kohlenstoffatomen noch drei übrig, an welchen die Carboxyle gleichmäfsig vertheilt sein müssen. Die Möglichkeit, dafs eines dieser drei Kohlenstoffatome mit zwei Carboxylgruppen verbunden sei, ist ausgeschlossen, weil die Camphoronsäure bei ihrer Destillation ziemlich unzersetzt übergeht und keine Kohlensäure abspaltet.

Die Camphoronsäure kann somit als eine Isopropyltricarballylsäure aufgefafst werden und zwar entweder von symmetrischer oder unsymmetrischer Structur. Welche der beiden Formeln :

```
      CH3  CH3                               CH3  CH3
        \  /                                   \  /
         CH                                     CH
         |                  oder                |
CH2 ——— C ——— CH2                 CH2 ——— CH2 ——— CH
 |       |       |                  |        |        |
COOH    COOH    COOH               COOH     COOH     COOH
```

ihr zukommt, wird sich vielleicht durch die synthetischen Versuche zu ihrer Darstellung entscheiden lassen, mit denen ich augenblicklich beschäftigt bin.

Angesichts der Thatsache, dafs der Campher durch glatt verlaufende Reactionen zu Paraderivaten des Benzols führt, dürfte man wohl geneigt sein, vorläufig die erstere Formel zu bevorzugen. Man kann sich alsdann von der Bildungsweise der Camphoronsäure sowohl wie der Camphersäure in einfachster Weise Rechenschaft geben, wenn man von

folgender Constitutionsformel des Camphers ausgeht, welche von der Kekulé'schen Campherformel etwas abweicht:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & & & & CH_3 \\ & \searrow & & \swarrow & \\ & & C & & \\ & & | & & \\ CH_2 & - & C & - & CH_2. \\ | & & | & & | \\ CH_2 & - & C & - & CO \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

Die Gruppirung der Kohlenstoffatome, welche wir in der symmetrischen Isopropyltricarballylsäure finden, ist hier bereits vorhanden. Aus einer derartigen Auffassung des Camphers läfst sich auch die zuerst von V. Meyer*) und später von Ballo**) aufgestellte Constitutionsformel der Camphersäure:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & & & & CH_3 \\ & \searrow & & \swarrow & \\ & & CH & & \\ & & | & & \\ CH_2 & - & C & - & COOH \\ | & & | & & \\ CH_2 & - & C & - & COOH \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

am besten herleiten.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

(Eingelaufen den 8. October 1884.)

---

85. Neue Reactionen des Dichloräthers;

von *Johannes Wislicenus.*

Seit Abeljanz***) in meinem Laboratorium die Constitution des von Lieben entdeckten†) und in seinem Ver-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 121.

) Daselbst **14, 337.

***) Diese Annalen **164**, 197.

†) Daselbst **111**, 121.

halten gegen Natriumäthylat und Zinkalkyle eingehend studirten Dichloräthers festgestellt, habe ich wiederholt und in verschiedenen Richtungen Umsetzungen dieses so reactionsfähigen Körpers kennen zu lernen Gelegenheit gehabt und ihre Untersuchung theils selbst an die Hand genommen, theils von meinen Schülern studiren lassen. Nicht selten verlaufen dieselben in höchst verwickelter Weise, unter Entstehung hochmolecularer, amorpher und sehr schwer in reinem Zustand darstellbarer Verbindungen, so dafs eine Anzahl der begonnenen Arbeiten zurückgestellt werden mufste, um zunächst einfacher verlaufende Umsetzungen vollkommen aufzuklären und damit die Basis zum Verständnifs der verwickelteren Vorgänge zu gewinnen.

Dafs Dichloräther auf die Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester reagirt, entspricht seinem sonstigen Verhalten durchaus. In hohem Grade auffallend ist dem gegenüber die äufserst weitgehende Indifferenz gegen das metallische Natrium selbst, welches nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern sogar weit oberhalb seines Schmelzpunktes, ja im siedenden Dichloräther vollkommen unangegriffen bleibt, wenn letzterer rein war. Dagegen bewirken andere Metalle, wie das Eisen und namentlich das Zink, stürmisch verlaufende Zersetzungen des Dichloräthers, schon wenn sie in der Kälte mit ihm in Berührung kommen. Dafs Aminbasen, namentlich Anilin, Alkyl- und Dialkylaniline mit Dichloräther reagiren, hat wiederum an sich nichts Auffallendes, wohl aber die noch weit heftiger ablaufenden Umsetzungen desselben mit Phenol und seinen Analogen, bei welchen unter Kohlenstoffkernsynthese hochmoleculare, zum Theil nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkoholen, Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. absolut unlösliche amorphe Körper gebildet werden können, unter gewissen Vorsichtsmafsregeln jedoch fafsbarere Verbindungen entstehen, deren

Reindarstellung und weitere Untersuchung nur geringe Schwierigkeiten darbietet.

Ich werde die betreffenden Untersuchungen nach Mafsgabe ihrer Vollendung zur Veröffentlichung bringen.

I. *Einwirkung von Zink auf Dichloräther.*

Giefst man reinen Dichloräther auf metallisches Zink, so beginnt in kurzer Zeit eine sich schnell zu grofser Lebhaftigkeit steigernde Zersetzung desselben, welche von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet ist und neben stechend aldehydartig riechenden Dämpfen Ströme von Chlorwasserstoffgas entwickelt. Je nach der Vertheilung des Metalls modificirt sich die Heftigkeit der Reaction, welche bei Anwendung von Zinkfolie und noch mehr von Zinkstaub zu nicht ungefährlicher Wildheit anwachsen kann. Nach ihrer Vollendung hinterbleibt eine zähe theerartige Masse, welche noch unverändertes Zink umhüllt. In absolutem Alkohol löst dieselbe sich vollkommen auf, so dafs sie vom Metall durch Filtration getrennt werden kann. Wasserzusatz bringt in der weingeistigen Lösung einen harzartigen, dicken, auch nach öfterem Umlösen und Fällen noch chlorhaltigen Niederschlag hervor, während Chlorzink in grofsen Mengen gelöst bleibt.

Um zunächst einen ungefähren Einblick in den Verlauf, namentlich die Vertheilung des Chlors auf die verschiedenen Producte zu gewinnen, wurden gewogene Mengen von Dichloräther und grob granulirtem Zink in Fractionskolben gebracht, in deren Hals ein bis auf die Reactionsmasse herabreichendes, mit einem Luftgasometer in Verbindung stehendes Glasrohr eingesetzt war. Das Abzugsrohr des Gefäfses führte in eine in Wasser stehende, als Vorlage dienende Flasche, von dieser wurde der Gasstrom in eine Woulff'sche Flasche bis an die Oberfläche einer Schicht destillirten Wassers geleitet. Das austretende Gas hatte dann ein senkrecht aufsteigendes,

in den zweiten Hals eingesetztes, nach oben erweitertes Glasrohr zu passiren, welches mit Glasscherben gefüllt und mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen war. In die eine Oeffnung war ein Glashahntropftrichter eingesetzt, von dem aus die Glasscherben mit etwas frischem Wasser befeuchtet wurden, um auch die letzten Spuren Salzsäuregas zu absorbiren. Die andere Oeffnung des Korkes enthielt ein Glasrohr, welches die unabsorbirten Gase in ein auf — 18° abgekühltes U-Rohr führte, um schliefslich unter eine mit Wasser gefüllte Glocke zur Ansammlung uncondensirbarer Antheile zu treten. Solche uncondensirbaren Gase entstanden höchstens spurweise, denn in der Glocke sammelte sich anfangs nur die aus dem Apparat verdrängte Luft, später hörte jeder Gasübertritt auf, ja bald begann das Wasser in dem letzten Leitungsrohr zurückzusteigen, so dafs dasselbe aufser Verbindung mit dem Apparat gebracht werden mufste.

Nach dem Zusammentreffen des grob granulirten Zinks mit dem Dichloräther stellte sich in 4 bis 5 Minuten bemerkbare Wärmeentwicklung, nach kurzer Zeit Gasentwicklung und nach 10 Minuten heftiges Aufwallen ein, so dafs durch öfteres Eintauchen des Reactionskolbens in Wasser die Umsetzung gemäfsigt werden mufste. In der ersten Vorlage condensirte sich dabei eine geringe Menge einer Flüssigkeit, relativ mehr in dem mit Eis und Kochsalz abgekühlten U-Rohr. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reactionsgefäfs in warmes Wasser eingestellt, bis die schaumige dickliche Masse vollkommen und blasenlos niedergesunken war und dann für einige Zeit ein langsamer Luftstrom durch das Ganze geleitet, um alles Salzsäuregas in das Absorptionsgefäfs überzuführen. Dann wurden die einzelnen Theile des Apparats von einander getrennt.

Der Inhalt des Reactionskolbens wurde nun mit Alkohol von 95 pC. behandelt, bis alles gelöst war, das Zink mit

kleinen Mengen Alkohol abgewaschen, getrocknet, gewogen und durch seine Gewichtsabnahme die Menge des in Lösung gegangenen Metalls gefunden. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden darauf in einem gewogenen Becherglase mit so viel Wasser vermischt, dafs bei neuem Zusatz keine Trübung mehr entstand, die wässerig-alkoholische Flüssigkeit abgegossen, das gefällte Harz noch einigemal in wenig Alkohol gelöst und wieder durch Wasser gefällt, bis letzteres mit Silbernitrat keine Chlorreaction mehr gab, dann im Becherglas selbst im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und nun das harzartige Product gewogen.

Von den vereinigten und gemessenen alkoholisch-wässerigen Flüssigkeiten wurden aliquote Theile abpipettirt und je zweimal nach Salpetersäurezusatz mit Silbernitrat ausgefällt, aus dem gewogenen Chlorsilber dann die gesammte Chlormenge A berechnet. Aus je zwei anderen abpipettirten Volumen wurde in Siedehitze durch Sodalösung das Zink als Carbonat niedergeschlagen, als Zinkoxyd gewogen und seine Menge auf das ganze Volumen berechnet. Die so aus dem gelösten Chlorzink und die durch Gewichtsverlust des Metalls sich ergebenden Mengen stimmten stets gut mit einander überein, dagegen waren die gefundenen Chlormengen etwas höher als die aus der Quantität gelösten Zinks berechneten, so dafs wohl alles gelöste Metall in Chlorzink übergegangen, aufserdem aber noch etwas Salzsäure von dem harzigen Producte zurückgehalten war.

Das in der ersten Vorlage gesammelte Destillat wurde sodann gewogen und, da es noch viel freie absorbirte Salzsäure enthielt, mit Wasser vermischt. Dabei schied sich ein schweres Oel ab. Die klare wässerige Schicht wurde gemessen, auch hier in abpipettirten Volumen ihr Salzsäuregehalt (Chlormenge B) bestimmt und schliefslich die in das Wasser der dritten

Vorlage übergetretene Salzsäuremenge ebenso ermittelt (Chlormenge C).

Erste Bestimmung. — Angewendet 11,0 g Zink und 23,8 Bichloräther. Unverändertes Zink 8,37 g. In Chlorzink übergegangen 2,63 g. Harziges Product 7,60 g.

Gelöstes Chlorzink gab aus gefälltem Zinkcarbonat 3,2456 g ZnO = 2,6045 g Zn.

Aus 13,488 g AgCl Chlormenge A . . = 3,3369 „
In Chlorzink auf 2,6045 g Zink berechnet = 2,8449 „

In Form von Salzsäure . . . . = 0,4920 g Cl
Chlormenge B in Form von Salzsäure = 1,3774 „ „
„ C „ „ „ „ = 1,3518 „ „

In der gesammten Menge HCl . . . = 3,2212 g Cl (3,3119 g HCl).
Im Chlorzink . . . . = 2,8449 „ „

Unorganische Verbindungen . . . . = 6,0661 g Chlor.

Das in der ersten Vorlage gesammelte Destillat wog = 5,3200 g.
Darin war 1,3774 g Chlor als Salzsäure . . . . . = 1,4162 „
Organische Verbindungen . . . . = 3,9038 g.

Bei diesem Versuch war auf 1 Mol. Dichloräther etwas mehr als 1 Atomgew. Zink angewendet worden. Da zu vermuthen war, dafs die Reaction gröfstentheils auf der Einwirkung von zunächst gebildetem Chlorzink auf Dichloräther, welche sich in der That energisch mit einander zersetzen, beruhe, so wurde ein zweiter Versuch mit einer nur etwa halb so grofsen Metallmenge angestellt.

Zweiter Versuch. — Angewendet 22,5 g Bichloräther und 5,0 g Zink. Unverändertes Zink 2,29 g, in Chlorzink übergegangen 2,71 g Zink. Harziges Product 8,80 g.

Gelöstes Chlorzink gab 3,3708 g ZnO = 2,705 g Zink.

Chlormenge A . . . . = 3,4982 g Chlor.
Im Chlorzink . . . . = 2,9545 „ „

In Form von Salzsäure . . . . . = 0,5437 g Chlor.
Chlormenge B in Form von Salzsäure = 1,0020 „ „
„ C „ „ „ „ = 1,7324 „ „

„ in Salzsäure total . . . = 3,2781 g Chlor (3,3704 g HCl).
„ im Chlorzink . . . . . = 2,9545 „ „

„ in unorg. Verbindungen = 6,2326 g Chlor.

Das in der ersten Vorlage gesammelte Destillat wog = 4,05 g
Darin war Salzsäure (aus Chlormenge B) . . . . = 1,03 „
Organische Verbindungen . . . . = 3,02 g.

Die beiden Versuche ergaben :

	Versuch 1	Versuch 2
Angewendet auf 1 Mol. Dichloräther	1,11	0,49 Atome Zink.
In Chlorzink verwandelt	0,241	0,257 „ „

An Producten wurden gefunden in pC. vom Dichloräther :

	Vers. I	Vers. II
Harz	31,93 pC.	39,11 pC.
Chlor im Chlorzink	11,95 „	13,13 „
Salzsäure	13,91 „	14,98 „
Destillat in erster Vorlage	16,40 „	13,42 „
Gewogene Producte total	74,19 pC.	80,64 pC.
In leichter flüchtige Producte verwandelt	25,81 „	19,36 „

Diese leichter flüchtigen Producte waren theilweise in den durch Eis und Kochsalz abgekühlten U-Röhren condensirt, sicherlich aber nicht vollständig, da solche Verbindungen sich aus einem Strom permanenten Gases nie vollkommen verdichten lassen.

In der That war die Gewichtszunahme viel geringer als sie hätte sein sollen. Ueberdies schien ein nicht ganz geringer Antheil von dem zur Absorption der Salzsäure dienenden Wasser zurückgehalten zu sein, da dasselbe nicht nur einen stechenden Aldehydgeruch besafs, sondern sich aus ihm auch Aethylalkohol isoliren liefs.

Betreffs der Vertheilung des Chlorgehalts in den Producten ergeben die Versuche :

	1	2
Chlor im Chlorzink und Chlorwasserstoff	25,49 pC.	27,70 pC.

Da der Dichloräther 49,65 pC. Chlor enthält, mufste der Chlorgehalt der organischen Producte 24,16 pC. (1) resp. 21,95 pC. betragen.

Diese Antheile aber auf die verschiedenen Producte zu vertheilen gelang nicht, da dieselben sich nicht quantitativ isoliren liefsen. Eine gewisse Menge war in dem Harz des ersten Kolbens zurückgeblieben, der Rest in die flüchtigen Verbindungen übergegangen, welche ich wenigstens qualitativ zu erkennen versuchte, wozu allerdings zunächst beträchtlich gröfsere Mengen Dichloräther in analogem Apparat, aber ohne Quantitätsbestimmung, verarbeitet werden mufsten.

Am einfachsten war die Prüfung des in den U-Röhren bei starker Kälte condensirten Liquidums. Dasselbe war

aufserordentlich leicht beweglich, roch süfslich wie Chloräthyl, schwamm auf Wasser, brannte leicht mit grün gesäumter Flamme und destillirte vollkommen zwischen 12 und 15°. Es bestand unfraglich aus *Chloräthyl*.

Die in der ersten Vorlage condensirte Flüssigkeit war ein Gemenge verschiedener Körper. Bei der Rectification gab sie aufser Chlorwasserstoff ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas ab, welches sich — nachdem es lauliches Wasser passirt und an dieses alle Salzsäure abgegeben hatte — wieder in starker Kälte zu *Chloräthyl* von 12 bis 15° Siedepunkt condensiren liefs.

Nachdem es aus dem zu rectificirenden Gemisch ausgetrieben war, stieg der Siedepunkt schnell auf 70°, ohne dafs mehr als eine Spur übergegangen wäre. Von 70 bis 75° wurde eine geringe Menge (nahezu $^1/_5$ des Ganzen) zwischen 75 und 80°, etwas mehr zwischen 80 und 85° erhalten, von 85 bis 90° ging ebenfalls noch ein nicht unbeträchtlicher Theil über, weniger zwischen 90 und 100°, sehr wenig zwischen 100 und 130°, etwas mehr zwischen 130 und 150°, dann ein geringer Rest bis 170°. Zurück blieb eine kleine Quantität brauner Schmiere. Alle Destillate rochen aldehydartig, trübten sich — auch die niedrigsten — mit Wasser oder waren (die höheren) in diesem fast unlöslich und sanken dann im Wasser nieder. Die von den Oelen abgeschiedenen wässerigen Lösungen reducirten sämmtlich — indefs sehr verschieden stark — ammoniakalische Silbernitratlösung, enthielten demnach Aldehyde oder leicht zersetzbare Verbindungen von Aldehydradicalen.

Die unterhalb 100° übergegangenen Antheile wurden vereinigt, mit Wasser gemischt, von abgeschiedenen Oeltropfen durch Filtration getrennt, mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd in mehrere Portionen nach einander versetzt und einen Tag stehen gelassen. Der stechende

Aldehydgeruch war nun verschwunden. Dann wurde die ganze Masse mit kohlensaurem Natrium bis zum Eintritt stark alkalischer Reaction versetzt und nun die stets kalt gehaltene Lösung von dem dunklen, aus Silber, Silberoxyd und Carbonat bestehenden Schlamm abgesogen, mit Salpetersäure schwach angesäuert und zur Hälfte abdestillirt.

Der Rückstand liefs auf Zusatz von Silbernitrat glänzende Schüppchen eines Silbersalzes fallen, welches auf dem Saugfilter etwas abgewaschen und auf poröser Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet wurde. Es bestand aus *monochloressigsaurem Silber*, da es beim Erhitzen verpuffte und ein Gemenge von viel Chlorsilber mit wenig metallischem Silber hinterliefs. Eine Silberbestimmung lieferte vollkommene Bestätigung.

0,3520 g lieferten im Porcellantiegel mit Salzsäure abgedampft und mit etwas Königswasser erhitzt nach dem Schmelzen 0,2515 Chlorsilber, entsprechend 53,77 pC. Ag, während die Formel $C_2H_2ClAgO_2$ 53,60 pC. Metall verlangt.

Das aldehydfreie Destillat roch weingeistig und schied beim Sättigen mit Potasche eine leichte Flüssigkeit ab, welche noch einmal über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt wurde. Sie ging jetzt zwischen 78 und 79° fast vollkommen über, brannte leicht mit blauer Flamme, roch und schmeckte wie absoluter Alkohol, mischte sich klar mit Wasser und wurde von Chloracetyl heftig umgesetzt. Letzteres Product giebt beim Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung den an Geruch und Siedepunkt (72 bis 74°) mit Sicherheit erkennbaren Essigsäureäthylester.

Die unterhalb 100° übergegangenen Antheile des in der ersten Vorlage gesammelten Destillats bestanden daher vorwiegend aus *Monochloraldehyd* und *Aethylalkohol*, denen wahrscheinlich auch noch *Chloraldehydalkoholat*, $CH_2Cl.CH(OH).O.C_2H_5$ (Siedepunkt 95°) beigemengt war. Die durch Wasser abgeschiedenen Oeltropfen enthielten jedoch

von letzterem Körper nur eine kleine Menge, da sie beim Rectificiren unterhalb 105° wenig abgaben und gröfstentheils oberhalb 140° übergingen.

Die oberhalb 100° destillirenden Antheile der in der ersten Vorlage condensirten Flüssigkeit gaben — wie schon erwähnt — beim Schütteln mit Wasser nur wenig an dieses ab. Da zwischen 100 und 130° fast nichts übergegangen war, so wurden nur die oberhalb dieser Temperatur siedenden Antheile, welche etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ des Ganzen ausmachten, in öfters wiederholter Rectification weiter verarbeitet. In rohem Zustand rochen sie deutlich nach *Dichloräther*, von welchem in der That eine nicht unbeträchtliche Menge — zwischen 142 und 147° siedend — isolirt und durch Ueberführung mittelst Natriumäthylat in das charakteristisch riechende *Monochloracetal* identificirt wurde. Letzteres destillirte zwischen 155 und 160° (Siedepunkt 157°) vollkommen über.

In etwa gleicher Menge wie unverändert gebliebener Dichloräther waren noch höher siedende Oele vorhanden, aus denen ein ganz reines Product abzuscheiden indessen aus Mangel an Material nicht gelang. Die allmähliche Ansammlung relativ bedeutender Antheile zwischen den Siedepunkten 163 und 166° machen es jedoch unzweifelhaft, dafs hier das aus Monochloraldehydalkoholat unter Wasserabspaltung entstehende Condensationsproduct $C_8H_{16}Cl_2O_3$ *) :

$$2\,CH_2Cl\,.\,CH(O\,.\,C_2H_5)\,.\,OH = H_2O + [CH_2Cl\,.\,CH(O\,.\,C_2H_5)]_2O$$

vorhanden war und nur nicht vollständig vom unverändert übergegangenen Dichloräther getrennt werden konnte. Indefs gelang es mir, den Chlorgehalt durch oftmaliges Rectificiren schliefslich auf 38,94 pC. gegen 37,36 pC. für die Formel $C_8H_{16}Cl_2O_3$ und 49,65 pC. im Dichloräther $C_4H_8Cl_2O$ herabzudrücken.

Aus dem zur Absorption der Salzsäure dienenden *Wasser* der Woulff'schen Flasche konnten geringe Mengen Alkohol

*) Abeljanz, diese Annalen **164**, 220.

abgeschieden und die Anwesenheit von etwas Aldehyd (ohne Zweifel Monochloraldehyd) durch geringe Reduction ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen werden. Die gesammte Flüssigkeit wurde zu diesem Behuf mit Soda neutralisirt und $^1/_{10}$ des Volums abdestillirt. Dieser Antheil wurde bis zum Verschwinden des Aldehydgeruchs mit Silberoxyd behandelt und darauf wieder $^1/_3$ destillirt. Das Uebergegangene schied beim Sättigen mit Kaliumcarbonat eine leichte Flüssigkeitsschicht ab, welche alle Eigenschaften des absoluten Alkohols besafs.

Die Producte der Zersetzung des Dichloräthers durch Zink, resp. durch das bald in beträchtlichen Mengen entstandene *Chlorzink* sind demnach im Wesentlichen aufser letzterem

Chlorwasserstoff;
Chloräthyl;
Aethylalkohol;
Monochloraldehyd und
das *Condensationsproduct* $C_8H_{16}Cl_2O_8$ *des letzteren*

nebst einem in Weingeist löslichen, dunkelbraunen *Harz*, welches noch etwas Chlor enthält, indessen nicht von etwelcher constanter Zusammensetzung zu erhalten war. Bei hohem Kohlenstoffgehalt ist es wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener, unter Austritt der Hauptmengen des Chlors und der Aethylgruppen, sowie beträchtlicher Quantitäten von Sauerstoff und Wasserstoff entstehender hochmolecularer Condensationsproducte.

Im ersten Stadium wirkt das metallische Zink auf den Dichloräther wahrscheinlich nur chlorentziehend, ohne dafs sich indessen der von mir erwartete aber vergeblich gesuchte Vinyläthyläther :

$$CH_2Cl\text{-}CHCl\text{-}OC_2H_5 + Zn = ZnCl_2 + CH_2{=}CH\text{-}OC_2H_5$$

bildet. Indessen könnte derselbe vielleicht die Entstehung des harzartigen Products bedingen, da er sich, wie ich seinerzeit *)

*) Diese Annalen **192**, 113.

nachgewiesen habe, leicht zu hochmolecularen harzigen Körpern condensiren läfst.

In sehr einfacher Weise würde sich durch die Einwirkung des Chlorzinks die Bildung von Aethylchlorür und Monochloraldehyd erklären, wenn man annimmt, dafs die Reaction in folgenden zwei Stadien, wie zahlreiche analoge Vorgänge (vgl. die folgende Arbeit von Ulsch), verläuft:

$$CH_2Cl\text{-}CHCl\text{-}O.C_2H_5 + ZnCl_2 = C_2H_5Cl + CH_2Cl\text{-}CHCl\text{-}O.ZnCl$$

und

$$CH_2Cl\text{-}CHCl\text{-}O.ZnCl = ZnCl_2 + CH_2Cl\text{-}CH{=}O.$$

Die Entstehung der Salzsäure und des Aethylalkohols dagegen können nur die Folge tiefer greifender, jedenfalls unter Condensation der Reste ablaufender Zersetzungen sein, welche auch bei Einwirkung von Chlorzink auf Dichloräther ablaufen, da auch hier nach vorläufigen Versuchen neben Salzsäure, Chloräthyl und aldehydartigen Körpern harzige Producte entstehen. Wahrscheinlich reagirt dabei ein Theil des Dichloräthers unter der Einwirkung des Chlorzinks auf andere Dichloräthermolecule in ähnlicher Weise wie Chlorverbindungen der Fettreihe auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter Austritt von Chlorwasserstoff, welcher seinerseits wieder mit Zink Chlorzink bilden und eine Quelle für die Lieferung von Wasserstoff zur Alkoholabspaltung sein könnte. Uebrigens sind auch noch weitere verwickelte Vorgänge, z. B. die combinirte Wirkung von Chlorwasserstoff und Wasserstoff auf Dichloräthermolecule u. s. w. denkbar, deren Erörterung jedoch werthlos ist, so lange der Vorgang nicht wirklich aufgehellt werden kann und die harzigen Condensationsproducte ihrer Natur und Zusammensetzung nach unbekannt bleiben.

II. *Einwirkung von Zink auf Dichloräther bei Gegenwart von Wasser.*

In weit einfacherer und durchsichtigerer Weise, als vor-

stehend beschrieben, aber mit ganz gleicher Heftigkeit, wirkt Zink bei Gegenwart von Wasser auf Dichloräther ein. Wird dabei mindestens ebensoviel Wasser als Dichloräther angewendet, so scheiden sich gar keine harzigen Condensationsproducte ab, sondern nur geringe Mengen von Oelen, welche bis auf Spuren vollständig flüchtig sind, und zwar entsteht von diesen Oelen um so weniger, je mehr Wasser angewendet worden war.

Die Reaction wird am besten in mit gut wirkendem Rückflufskühler versehenen Kolben vorgenommen, welche zuerst mit granulirtem Zink und Wasser beschickt werden. Der Dichloräther wird dann zuletzt mit Hülfe eines Hahntrichters, welcher gleichfalls in den Stopfen eingesetzt ist, zugegeben. In wenigen Minuten tritt starke Erwärmung, bald lebhaftes, ja stürmisches Sieden ein und nun condensirt sich im Kühler reichlich zurücklaufende Flüssigkeit. Die Temperatur des Gemisches erhebt sich dabei jedoch kaum je über 70°. Aus dem oberen Ende des Rückflufskühlers tritt etwas Gas aus, aus welchem sich beim Hindurchleiten durch auf — 18° abgekühlte Röhren fast nichts condensirt. Das Gas ist, sobald die Luft verdrängt wurde, mit schwach leuchtender Flamme brennbar und besteht aus Wasserstoff. Seine Menge ist indessen gering.

Nach beendeter Umsetzung reagirt die wässerige Flüssigkeit im Reactionskolben nur ganz schwach sauer, sie enthält aber viel Chlorzink und riecht, wie auch die meist obenauf schwimmenden Oele, stechend aldehydartig.

Um zunächst zu sehen, wie viel Chlor aus dem Dichloräther austritt und welche Zinkmenge in Lösung geht, wurde nach vollendeter Reaction die Flüssigkeit vom ungelöst gebliebenen Metall abgegossen, letzteres einigemal mit Weingeist und Wasser abgewaschen, getrocknet und zurückgewogen. Die mit den Waschflüssigkeiten vereinigte Lösung wurde dann

genau gemessen und in aliquoten abpipettirten Volumen nach Zusatz von etwas Salpetersäure das Chlor als Chlorsilber gefällt und gewogen. Dabei ergab sich mehrmals ein etwas geringerer Chlorgehalt, als sich unter der Annahme der Lösung von Zink als Chlorzink berechnet, so dafs ein kleiner Theil des Metalls — da organische Zinksalze nicht aufzufinden waren — als basisches Chlorzink (ZnCl.OH) vorhanden zu sein scheint.

	Bei Anwendung von			ergaben sich	
	Dichlor-äther	Wasser	Zink	ungelöstes Zink	Chlor aus AgCl
I.	33,10 g	35 g	17,7 g	8,750 g	9,9228 g
II.	11,30 g	20 g	7,0 g	3,801 g	3,4515 g
III.	21,15 g	40 g	20,0 g	14,100 g	6,1045 g.

Es berechnet sich danach auf je 1 Mol. Dichloräther :

	angewendet		erhalten	
	Wasser	Zink	gelöstes Zink	Chlor aus AgCl
I.	8,403 Mol.	1,176 Atome	0,595 Atome	1,208 Atome
II.	14,065 „	1.363 „	0,623 „	1,230 „
III.	15,025 „	2,080 „	0,614 „	1,163 „

Während Dichloräther, $C_4H_8Cl_2O$, 49,65 pC. Chlor enthält, so waren mit Zink in Verbindung gegangen :

	vom Gewicht angewandten Dichloräthers	vom Gewicht des im Dichloräther vorhandenen Chlors
I.	29,98 pC.	60,38 pC.
II.	30,54 „	61,51 „
III.	28,86 „	58,13 „

Es mufsten demnach auch hier wieder chlorhaltige organische Verbindungen in reichlicher Menge entstanden sein.

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, wenn man sie mit den bei der Zersetzung des Dichloräthers durch Zink bei Abwesenheit von Wasser erhaltenen vergleicht, dafs einmal eine etwas gröfsere Menge von Chlor aus dem Dichloräther austritt und andererseits eine Bildung von freier Salzsäure entweder nur spurweise (I) oder gar nicht erfolgt (II und III), demnach beträchtlich mehr Zink, und zwar mehr als die doppelte

Menge in Lösung geht. Da harzartige Condensationsproducte nicht entstehen, so findet wahrscheinlich eine Einwirkung des gebildeten Chlorzinks auf den Dichloräther überhaupt nicht statt, weil jenes sofort vom Wasser gelöst wird. Die Umsetzungen beschränken sich daher auf directe Einwirkungen des metallischen Zinks auf den Dichloräther, wobei das vorhandene Wasser theilweise directen Antheil nehmen kann, theilweise indessen möglicherweise keinen Einflufs ausübt.

Es galt nun, *die organischen Producte* der Umwandlung des Dichloräthers möglichst genau kennen zu lernen, zu welchem Zweck gröfsere Mengen von Dichloräther in der beschriebenen Weise, jedoch ohne quantitative Bestimmungen des an Zink übergetretenen Chlors auszuführen, zersetzt wurden.

Ein Theil der organischen Producte war in der wässerigen Flüssigkeit gelöst, ein anderer ölförmig abgeschieden worden, so dafs mit Hülfe des Scheidetrichters zunächst beide Schichten von einander getrennt und darauf hin gesondert untersucht werden konnten.

Die *wässerige Lösung*, welche das Chlorzink enthielt und einen starken Aldehydgeruch besafs, wurde unter guter Kühlung der Dämpfe für sich destillirt. Als etwa ein Viertel übergegangen war, zeigte sich der Rückstand geruchlos und frei von organischen Verbindungen. Das Destillat wurde nun mit Silberoxyd im Ueberschufs behandelt, einige Zeit damit am Rückflufskühler gekocht und heifs filtrirt. Beim Erkalten schieden sich die langen flachen starkglänzenden Nadeln von *essigsaurem Silber* aus :

0,3730 g hinterliefsen beim Verbrennen 0,2400 metallischen Silbers, das von Chlorsilber frei war. Die Menge desselben betrug demnach 64,34 pC., während Silberacetat 64,67 pC. verlangt.

Die Mutterlauge gab mit Sodalösung einen nicht bedeutenden Niederschlag von kohlensaurem Silber, von welchem

sie abfiltrirt und wiederum zu ein Viertel abdestillirt wurde. Der Rückstand von Natriumsalzlösungen wurde vorläufig auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, um später mit anderen ähnlichen zusammen untersucht zu werden. Das weingeistig riechende Destillat schied beim Sättigen mit reiner Potasche eine leichte Schicht ab, welche über reinem geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet wurde und nun vollkommen zwischen 78 und 80° überging. Sie brannte mit blauer Flamme, schmeckte und roch wie absoluter Alkohol, mischte sich in jedem Verhältnifs mit Wasser und wurde durch Acetylchlorür in heftiger Reaction in Essigsäureäthylester verwandelt, war also *Aethylalkohol.*

Aethylaldehyd und *Aethylalkohol* sind demnach neben Chlorzink die in der wässerigen Lösung des letzteren in gröfserer Menge vorhandenen Zersetzungsproducte des Dichloräthers.

Die von dieser Lösung getrennten *Oele* rochen gleichfalls heftig aldehydartig. Mit etwas reinem Wasser durchgeschüttelt, verminderte sich das Volum einer Probe beträchtlich.

Die Hauptmenge wurde der fractionirten Destillation unter sorgfältiger Condensation der Dämpfe unterworfen. Das Sieden begann bei 25°. Unter langsamem Steigen des Thermometers destillirte bis 45° ziemlich viel über, dann ging die Temperatur schnell auf 70° hinauf, langsamer bis 90° in die Höhe. Während die niedriger siedenden Antheile fast nur nach Aethylaldehyd rochen, trat bei den später übergehenden mehr und mehr ein stechender Geruch nach Crotonaldehyd auf, welcher in dem übrigens geringfügigen, zwischen 90 und 110° angesammelten Theil am allerheftigsten war. Bis 150° ging später nur sehr wenig, zwischen 150 und 170° wieder mehr von deutlichem Chloracetalgeruch über, worauf eine sehr unbedeutende Menge eines festen braunen Rückstands im Destillationsgefäfs hinterblieb.

Die Fraction 25 bis 45° begann bei 21° zu sieden. Von 25 bis 35° ging das Thermometer schnell in die Höhe, worauf ein nach Aethyläther riechendes Liquidum in reichicher Menge erhalten wurde. Das Ganze wurde wieder vereinigt, der gröfsere Theil mit dem zehnfachen Volum Wasser und Silberoxyd am Rückflufskühler einige Zeit lang erhitzt und dann etwa der dritte Theil der Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat bestand aus einer unteren wässerigen und einer oberen ätherischen Schicht. Um in letzterer etwa vorhandenen Vinyläthyläther zu erkennen, wurde eine Spur Jod — welche letzteren schnell zu einem Harz polymerisirt — zugegeben, ohne dafs indefs eine Einwirkung stattfand. Durch Schütteln mit einigen Tropfen Kalilauge wurde das Jod entfernt, die Aetherschicht mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Sie ging bei 35° vollkommen über und war *reiner Aethyläther* mit allen charakteristischen Eigenschaften.

Durch Ausziehen des Silber und Silberoxyd enthaltenden Rückstands mit heifsem Wasser wurde viel reines *Silberacetat* in seiner charakteristischen Form erhalten.

0,2788 g hinterliefsen 0,1798 g oder 64,49 pC. Silber.

Die Fraction 25 bis 45° bestand daher im Wesentlichen aus *Aethylaldehyd* und *Aethyläther*. Als eine kleinere Menge derselben mit trockenem Ammoniakgas behandelt wurde, schied sich *Aldehydammoniak* in schneeweifsen, mit der Zeit sich bräunenden Krystallen von dem charakteristischen Geruch ab.

Die zwischen 45 und 90° übergegangenen Fractionen wurden mit einander vereinigt. Im fünffachen Volum Wasser waren sie bis auf eine geringe Spur löslich. Da in ihnen die Anwesenheit von Monochloraldehyd und Alkohol zu vermuthen war, so wurden sie nach weiterem Wasserzusatz am Rückflufskühler mit Silberoxyd unter Abkühlung von aufsen behandelt, bis der Aldehydgeruch verschwunden war, dann schnell auf-

gekocht und die Masse heifs filtrirt. Dabei schieden sich schimmernde Blättchen eines Silbersalzes in reichlicher Menge aus, welche beim Erhitzen verpufften und ein Gemenge von Chlorsilber und Silber hinterliefsen. Sie wurden noch einmal aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0,2510 g Substanz gaben mit Königswasser zweimal abgeraucht 0,1786 Chlorsilber, entsprechend 53,55 pC. Silber, gegen 53,60 pC. in *monochloressigsaurem* Silber.

Die Mutterlauge wurde mit Soda ausgefällt und im Filtrat, wie oben beschrieben, noch etwas *Aethylalkohol* nachgewiesen, der Rückstand dann zur Trockne gebracht und die geringe Menge von Natriumsalzen vorläufig zurückgestellt.

Was zwischen 90 und 110° übergegangen war, bestand aus wenigen Tropfen eines heftig nach Crotonaldehyd riechenden Oels, welches durch längeres Digeriren mit Wasser und Silberoxyd seinen Geruch verlor. Gleichzeitig löste sich etwas Silbersalz und schied sich beim Erkalten undeutlich krystallinisch wieder ab. Die Menge desselben war zu gering, um weiter gereinigt werden zu können. Jedenfalls enthielt es noch etwas chloressigsaures Silber, da in der Asche neben Metall noch Chlorsilber gefunden wurde.

Der Silberoxydschlamm wurde, um die darin etwa vorhandenen Silbersalze organischer Säuren zu zersetzen, mit etwas Natronlauge haltendem Wasser geschüttelt und die stark alkalisch reagirende Lösung abgesogen. Ebenso wurde der Silberoxydschlamm von der Untersuchung der Fraction 45 bis 90° behandelt. Die vereinigten Lösungen wurden dann mit Kohlensäure gesättigt, eingedampft, mit den zurückgestellten oben erwähnten Natronsalzen gemischt und das Ganze mit heifsem 90 procentigem Alkohol öfters ausgezogen. Beim Verdampfen der alkoholischen Extracte hinterblieben geringe Mengen organischer Natriumsalze, welche sich leicht in Wasser lösten, mit Silbernitrat einen weifsen, etwas chlorhaltigen

Niederschlag lieferten, durch neutrales Bleiacetat nur getrübt, durch basisches aber weifs gefällt wurden. Nach kurzem Aufkochen mit Wasser wurde das basische Bleisalz auf einem Saugfilter gesammelt, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterliefs nach dem Eindampfen eine kleine Menge eines sauren Syrups, welcher im trockenen Vacuum allmählich undeutlich krystallisirte und zweifellos grofsentheils aus *Glycolsäure* bestand. Crotonsäure mit Bestimmtheit nachzuweisen gelang mir nicht, jedenfalls war ihre Menge allzugering. Uebrigens war die Auffindung von Glycolsäure und Crotonsäure von geringer Bedeutung, da die erstere aus Monochloraldehyd gebildet worden sein mufste und Crotonaldehyd, der dem Geruch nach unzweifelhaft zugegen war, nur als Umwandlungsproduct des mit Sicherheit nachgewiesenen Aethylaldehyds durch Chlorzink aufgefafst werden durfte.

Es blieben nun noch die zwischen 150 und 170° übergegangenen *Oele*. Da ihre Menge gering war, so gelang die Abscheidung reiner Körper durch fractionirte Destillation nicht. Geruch nach Dichloräther konnte an ihnen nicht wahrgenommen werden, dagegen trat derjenige des Monochloracetals deutlich hervor. Da sich bekanntlich Dichloräther mit Alkohol direct in jenes umsetzt *) und die Gegenwart von Alkohol nachgewiesen war, war seine Anwesenheit leicht verständlich. Uebrigens waren auch noch oberhalb 157° (Siedepunkt des Chloracetals) destillirende Oele verhanden, welche wie die zwischen 150 und 160° aufgefangenen Antheile chlorhaltig waren. Sie zu reinigen gelang ebensowenig, als die Abscheidung von reinem Chloracetal. Ihre genaue Charakterisirung, welche die Verarbeitung weiterer grofser Dichloräthermengen erfordert hätte, war indessen gleichfalls von wenig

*) Materno und Mazzarra, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1202.

Belang, da Urech *) gezeigt hat, dafs bei der Zersetzung des Dichloräthers durch Wasser Beta-Oxychloräther $CH_2(OH).CHCl.O.C_2H_5$ vom Siedepunkt 151 bis 155° und das Condensationsproduct des Chloraldehydalkoholats $[CH_2Cl.CH(O.C_2H_5)]_2O$ von 163 bis 165° Siedepunkt entstehen. Es ist daher unfraglich, dafs diese von einander schwer trennbaren und noch weniger aus einem Gemisch mit Chloracetal abscheidbaren Körper in den zwischen 150 und 170° siedenden Oelen gegenwärtig sein mufsten.

Nach der durchgeführten Untersuchung sind als primäre Producte der heftigen Einwirkung von Zink auf Dichloräther bei Anwesenheit von Wasser anzusehen :

Aethylaldehyd,
Aethyläther,
Monochloraldehyd, Aethylalkohol, } auch Producte der allerdings langsam verlaufenden Zersetzung durch H_2O allein.

Neben diesen in grofsen Mengen auftretenden Körpern noch wahrscheinlich, und in weit kleineren Quantitäten,

Crotonaldehyd, in geringer Menge, aus Aethylaldehyd gebildet,
Chloracetal, als Product der Einwirkung von Alkohol auf Dichloräther,
Oxyaldehyd ?, Betaoxychloräther und Chloräthylidenäthylatoxyd, } als Producte der Wirkung des Wassers auf Dichloräther bekannt.

Von den letzteren fünf Körpern abgesehen verläuft die Zersetzung des Dichloräthers durch Zink und Wasser ohne Zweifel nach folgenden Gleichungen :

*) a. a. O.

$$Zn + \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + HOH = ZnCl_2 + C_2H_5.OH + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHO \end{array}$$

und

$$2Zn + 3\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ O.C_2H_5 \end{array} + 2HOH = 2ZnCl_2 + 2HO.C_2H_5 + 2\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHO \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ O.C_2H_5 \end{array}$$

---

86. Zersetzung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink;

von *Karl Ulsch.*

Bei Versuchen, zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlensäureester synthetische Reactionen mittelst der Chlorverbindungen des Zinks oder Aluminiums durchzuführen, hatte Herr Professor Wislicenus die Beobachtung gemacht, dafs in stets sehr energisch, ja höchst stürmisch ablaufender Reaction neben Chlorwasserstoff grofse Mengen von Kohlensäure und von brennbaren Gasen entwickelt werden, der aromatische Kohlenwasserstoff aber völlig intact bleibt. Das Metallchlorür zersetzt daher den Chlorkohlensäureester weit leichter, als es auf den aromatischen Kohlenwasserstoff — die Synthese vorbereitend — wirkt. Nachdem sich durch besondere Versuche hatte nachweisen lassen, dafs der zwischen Chlorkohlensäureester und Chlorzink ablaufende Vorgang zu den katalytisch bezeichneten gehöre, d. h. dafs grofse Quantitäten des Esters schon durch unverhältnifsmäfsig geringe Mengen Chlorzink vollständig zersetzt werden, beauftragte mich Herr Professor Wislicenus mit der Aufklärung des Verlaufs der Reaction durch quantitative Versuche und nähere Untersuchung der gebildeten Producte.

Zur Bestimmung des austretenden Kohlensäure- und Salzsäuregases wurden in mit Rückflufskühler verbundenem Kölbchen gewogene Quantitäten Chlorkohlensäureäther mit frisch geschmolzenem und nach dem Erstarren schnell gröblich gepulvertem Chlorzink zusammengebracht und die aus dem Kühlrohre tretenden Gase durch ein System von Vorlagen geleitet, welche eine gesättigte Lösung von reinem Baryumhydrat enthielten. Die sofort beginnende Reaction mufste, um die Absorption der sauren Gase zu sichern (das Barytwasser der letzten Vorlage mufste klar bleiben), durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser gemäfsigt werden. Um sie nach freiwilligem Ablaufe zu vollenden, wurde schliefslich im Wasserbad gelinde erwärmt und ein gereinigter Luftstrom durch den Apparat gesogen.

Während der Umsetzung trat aus dem letzten Absorptionsgefäfs ein chloroformartig riechendes, mit grüner Flamme brennendes Gas — Chloräthyl — aus.

Der Inhalt der Absorptionskölbchen — mit Ausnahme des letzten, klar gebliebenen — wurde vereinigt und in kohlensäurefreier Atmosphäre filtrirt, der weifse Niederschlag von kohlensaurem Baryum mit ausgekochtem Wasser getrocknet und nach schwachem Glühen und Veraschen des Filters gewogen.

Die gesammelten Filtrate wurden sodann mit Salpetersäure und ihr Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt.

So gaben :

I.	1,925 g	Chlorkohlensäureester	3,195 $BaCO_3$	und	0,660 AgCl.
II.	2,880 g	„	4,325 „	„	1,160 „

Es waren somit ausgetreten :

	Dem Gewicht nach		Auf je 100 Mol. Ester		Auf 100 Mol. CO_2
	CO_2	HCl	CO_2	HCl	
I.	0,7136 g	0,1679 g	91,2 Mol.	25,9 Mol.	28,4 Mol. HCl.
II.	0,9660 g	0,2951 g	82,7 „	30,5 „	36,9 „ „

In den Reactionskölbchen fanden sich Partikeln ganz unveränderten Chlorzinks in eine hellbraune zähflüssige Masse eingebettet. Auf Wasserzusatz ging bis auf einige Tropfen eines leichten, angenehm riechenden Oels alles ($ZnCl_2$) in Lösung.

Es war nun meine Aufgabe, die Natur dieses Oels und der aufser Kohlensäure und Salzsäure gebildeten Producte zu ermitteln.

Dazu wurden gröfsere Mengen Chlorkohlensäureester in ähnlicher Weise in mit Rückflufskühler verbundenen Kölbchen zersetzt, die austretenden Gase in eine etwas starke Kalilauge enthaltende Woulff'sche Flasche geleitet, in deren zweiten Hals ein sich zu einem Cylinder erweiterndes Rohr eingesetzt war. Dieses war mit Glassplittern gefüllt, welche — zur Absorption der letzten Spuren saurer Gase — mit Kalilauge befeuchtet gehalten wurden. Von hier traten die Gase nacheinander in zwei U-förmige Röhren, welche durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz abgekühlt wurden und aus dem letzten derselben — da aus ihm noch viel brennbares Gas entwich — durch ein Glasrohr, wie es Erlenmeyer*) zur Absorption von Aethylen verwendete, oder durch einen Liebig'schen Kugelapparat. Letzterer, resp. das erwähnte Rohr, enthielten Brom. Sobald nach einige Zeit andauernder Reaction alle Luft ausgetrieben war, trat zwar constant Gas in das Brom ein, es wurde aber hier unter Wärmeentwicklung vollständig absorbirt.

Als auf diese Weise circa 150 g Chlorkohlensäureester zersetzt worden waren, fand sich in den stark abgekühlten U-förmigen Röhren eine nicht unbeträchtliche Menge einer leicht beweglichen Flüssigkeit angesammelt und das viel heller gewordene Brom schied beim Schütteln mit verdünnter Kali-

---

*) Diese Annalen **168**, 64.

lauge ein farbloses, schweres, wie Aethylendibromür riechendes Oel ab.

Das letztere wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es ging fast alles zwischen 128 und 130° über (Siedepunkt von $C_2H_4Br_2$ = 129°) und der Bromgehalt des Oels ist der des Aethylendibromürs.

> 0,156 g gaben beim Zersetzen mit Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Glasrohr 0,311 Bromsilber; woraus sich ein Bromgehalt ergiebt von 84,83 pC., gegen 85,11 pC. in Aethylendibromür. Das bei — 18° nicht condensirte, vom Brom direct absorbirte Gas war demnach *Aethylen*.

Die in den stark abgekühlten Röhren vorhandene Flüssigkeit fing, als sie aus dem Kältegemisch herausgenommen worden war, alsbald an zu sieden. Ihre Dämpfe wurden in ein als Vorlage dienendes, auf — 18° abgekühltes Rohr eingeleitet und hier wieder verdichtet. Als das Gläschen aus dem Kältegemisch genommen und ein Thermometer in die sich auf Zimmertemperatur erwärmende, wie *Chloräthyl* riechende Flüssigkeit eingetaucht wurde, zeigte letzteres 14 bis 15°, als dieselbe zu kochen begann. In den U-förmigen Röhren blieb eine geringe Menge einer Flüssigkeit zurück, welche den heftigen Geruch des Chlorkohlensäureesters besafs und beim Destilliren aus kleinem Fractionskölbchen bei circa 40° zu sieden begann, wobei noch etwas Chloräthyl abgegeben wurde. Die Hauptmenge ging zwischen 94 und 95° über und war nach Geruch und Chlorgehalt unveränderter *Chlorkohlensäureester* (Siedepunkt 94°), dessen Dämpfe in kleiner Quantität mit den Gasen übergegangen waren :

> 0,128 g, nach Carius zersetzt, gaben 0,168 AgCl, entspr. 32,47 pC. Chlor, während die Formel $Cl.CO.OC_2H_5$ 32,76 pC. verlangt.

Das bei dem Chlorzink zurückgebliebene Oel, durch Wasser abgeschieden und für sich über entwässerter Potasche getrocknet, destillirte zwischen 124 und 128°, die Hauptmenge von 125 bis 126°, vollkommen über. Es war chlorfrei, roch

angenehm, verseifte sich beim Vermischen mit alkoholischer Kalilösung leicht unter Abscheidung von Kaliumcarbonat und lieferte bei der Elementaranalyse Zahlen, welche zur Formel des *Kohlensäureäthylesters* führen.

I. 0,1700 g Substanz gaben 0,3139 CO_2 und 0,1340 H_2O.
II. 0,1720 g " " 0,3165 " " 0,1315 "

	Berechnet für $CO(OC_2H_5)_2$		Gefunden	
			I.	II.
C	60	50,85	50,36	50,19
H	10	8,47	8,76	8,49
O	48	40,68	—	—
	118	100,00.		

Betreffs der Herkunft des Kohlensäureesters ist wohl die Annahme gerechtfertigt, dafs derselbe im Chlorkohlensäureester schon von vornherein enthalten war. Es ist ja bekannt, dafs beim Einleiten von Kohlenoxychlorid in Alkohol beide neben einander entstehen und sich nur schwer durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen.

Für diese Vermuthung spricht die sich ungefähr gleichbleibende Menge dieses Oels im Rückstand. Um dieselbe zu ermitteln, wurden in zwei gewogenen Kölbchen gewogene Quantitäten von wasserfreiem Chlorzink mit eben solchen von Chlorkohlensäureester zusammengebracht und nach vollendeter Reaction zurückgewogen. Die Differenz zwischen dem Endgewicht und der Summe vom Gewicht des Kolbens + Chlorzink, d. h. das Gewicht des Kohlensäureesters nach Entfernung der gasförmigen oder leicht verdampfbaren Zersetzungsproducte des Chlorkohlensäureesters, betrug in einem Versuch 10,0 pC., in einem zweiten 10,5 pC. vom Gewicht des von Kahlbaum bezogenen Chlorkohlensäureesters. Als vom letzteren etwa 200 g einer sehr sorgfältigen Destillation unterworfen wurde, liefs sich in der That aus den oberhalb 96° übergehenden Antheilen etwas Kohlensäureester von 125 bis 126° Siedepunkt gewinnen.

Die Producte der *Spaltung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink* sind demnach : Kohlensäure, Chloräthyl, Chlorwasserstoff und Aethylen, die letzteren beiden durch Zersetzung des Chloräthyls entstanden. Der Vorgang selbst kann durch die Gleichung ausgedrückt werden :

$$a\,\begin{matrix}Cl\\ |\\ CO\\ |\\ O.C_2H_5\end{matrix} = a\,CO_2 + b\,\begin{matrix}Cl\\ |\\ C_2H_5\end{matrix} + (a-b)HCl + (a-b)\,C_2H_4,$$

wobei das Verhältnifs von a : b wahrscheinlich von der Schnelligkeit des Ablaufes der Zersetzung und der dabei eintretenden Temperaturerhöhung und damit auch von der relativen Menge wirkenden Chlorzinks abhängt. Dafs bei nur etwa 90 pC. Gehalt des Präparats an Chlorkohlensäureester in manchen Fällen nicht ganz die entsprechende Menge Kohlensäuregas gefunden wird (siehe die zweite der obenstehenden Ermittelungen von CO_2 und HCl), hat darin seinen Grund, dafs — wie nachgewiesen wurde — ein Theil des Chlorkohlensäureesters trotz des Rückflufskühlers in dem Gasstrom unverändert mit verdampft.

Die katalytische Wirkung des Chlorzinks auf Chlorkohlensäureester wird man sich so vorzustellen haben, dafs sich beide zunächst unter Austritt von Chloräthyl, resp. Aethylen und Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung umsetzen :

$$a\,CO\langle{}^{Cl}_{OC_2H_5} + a\,Zn\langle{}^{Cl}_{Cl} = a\,CO\langle{}^{Cl}_{O\text{-}ZnCl} + b\,C_2H_5Cl + (a-b)(C_2H_4 + HCl)$$

und das gebildete Monochlorzink-Chlorocarbonat sofort in Kohlensäureanhydrid und Chlorzink zerfällt :

$$CO\langle{}^{Cl}_{OZnCl} = CO_2 + ZnCl_2,$$

worauf letzteres neue Quantitäten des Chlorkohlensäureesters in analoger Weise verändert.

---

87. Ueber das Verhalten der α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure beim Erhitzen;

von *E. J. Jones.*

Vor einigen Jahren fand Heinrich Schnapp*) im hiesigen Laboratorium, dafs sich die freie α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure bei höherer Temperatur geradeauf in Aethylaldehyd und Diäthylessigsäure spaltet :

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
H\,.\,C\,.\,OH \\
| \\
C_2H_5\,.\,C\,.\,C_2H_5 \\
| \\
CO\,.\,OH
\end{array}
\quad = \quad
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
H\,.\,CO \\
\hline
H \\
| \\
C_2H_5\,.\,C\text{-}C_2H_5 \\
| \\
CO\,.\,OH
\end{array}
\;.
$$

Ist auch die Allgemeinheit dieser Zersetzungsweise bei allen analog constituirten Säuren zu vermuthen, so fehlte bisher der Nachweis derselben und wurde mir deshalb von Herrn Professor Wislicenus der Auftrag, zunächst den Methylpropylacetessigester, aus diesem sodann die α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure darzustellen und das Verhalten der letzteren bei höherer Temperatur zu untersuchen.

Ein Gemisch von 1 Mol. Acetessigester mit der Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat in absolutem Alkohol wurde zunächst durch Zusatz von 1 Mol. Propyljodür und Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Eintritt neutraler Reaction in Propylacetessigester verwandelt, dieser in gewöhnlicher Weise durch Abdestilliren des Alkohols und Vermischen des Rückstands mit Wasser bis zur Lösung der festen Salze abgeschieden und nach dem Trocknen über geglühter Potasche rein ausdestillirt. Der bei 209° siedende Propylacetessigester wurde dann durch Natriumäthylatlösung in Natriumpropylacet-

---

*) Diese Annalen **201**, 62.

essigester und dieser durch Zusatz von Methyljodür in sehr lebhafter Reaction in Methylpropylacetessigester verwandelt, letzterer wieder wie gewöhnlich abgeschieden und rein fractionirt.

Betreffs der Ausbeuten mag erwähnt sein, dafs diejenige an Propylacetessigester im Mittel etwa 70 pC., die an Methylpropylacetessigester im Durchschnitt 50 pC. der theoretischen Menge betrug.

Der *Methylpropylacetessigester*, $C_{10}H_{18}O_3$, ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 215 bis 217° siedet und bei 17° das spec. Gewicht 0,9575 gegen Wasser von 4° hat.

Bei der Elementaranalyse ergaben :

I. 0,1183 g Substanz 0,2815 CO_2 und 0,1050 H_2O.
II. 0,1215 g „ 0,2885 „ „ 0,1070 „

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$		Gefunden	
			I.	II.
C	120	64,52	64,90	64,76
H	18	9,68	9,86	9,79
O	48	25,80	—	—
	186	100,00.		

Zur Hydrogenisirung wurden in kleinen Kölbchen je 10 g des Esters in Kochflaschen von $^1/_4$ l Capacität in 100 g Alkohol gelöst, Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugegeben, unter häufigem Umschütteln in kleinen Portionen das Doppelte von der berechneten Menge 4 procentigen Natriumamalgams zugesetzt und die bald eintretende alkalische Reaction von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Nach etwa fünftägiger Dauer war die Reaction beendet. Es war jetzt viel Natriumsulfat abgeschieden, von welchem die alkoholische Flüssigkeit unter Nachwaschen mit reinem 80 procentigem Weingeist abgesogen wurde. Aus den vereinigten Filtraten wurde auf dem Dampfbad der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand zur Trockne gebracht und zur Entfernung von etwas unverändertem Ester und kleinen Mengen gebildeten Methylpropylacetons mit Aether ausgezogen. Der jetzt bleibende Salzrückstand wurde dann

mit absolutem Alkohol bis zur Erschöpfung extrahirt, die Lösung von etwas ungelöst bleibendem Natriumsulfat abfiltrirt und wieder verdampft, wobei organischsaure Natriumsalze hinterblieben, welche das nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_3H_7.C.CH_3 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + Na_2 + H_2O = NaOH + HO.C_2H_5 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ H.C.OH \\ | \\ C_3H_7.C.CH_3 \\ | \\ CO.ONa \end{matrix}$$

zu erwartende Salz der α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure neben dem der Propylmethylessigsäure enthalten mufsten. Eine Trennung der Natriumsalze selbst war nicht ausführbar, denn weder aus der alkoholischen noch aus der wässerigen Lösung derselben gelang es Krystallisationen zu erhalten. Auch bei vorsichtigstem Verdunsten erstarrte die Lösung zu einer kleisterartigen Gallerte. Durch Fällung ihrer Lösung in Wasser mittelst anderer Metallsalze reine Verbindungen zu erhalten gelang ebensowenig. Die Chlorüre des Calciums und Baryums, sowie Zinkvitriol brachten gar keine Fällung hervor, während durch Mercuro- und Mercuridsalze Bleiacetat, Silbernitrat und Alaunlösung weifse pulverige oder käsige Niederschläge, durch Kupfer- und Nickelsulfat grüne, durch Kobaltsulfat eine fleischrothe, durch Eisenchlorid eine braune amorphe Fällung entstand, welche die vorhandenen organischen Säuren gleichzeitig enthielten. Es blieb daher nichts übrig, als die Säuren im freien Zustand abzuscheiden und aus ihnen mit Hülfe unlöslicher Carbonate krystallisirbare Salze darzustellen.

Zu diesem Behuf wurde eine concentrirte wässerige Lösung der Natriumsalze mit Schwefelsäure stark übersättigt. Die organischen Säuren wurden dabei gröfstentheils direct ölförmig abgeschieden, durch Schütteln mit reinem Aether in diesen übergeführt und durch Verdunsten der Aetherlösung wieder gewonnen. Es hinterblieb ein gelbliches Oel, welches auch beim Abkühlen auf — 18° nichts Festes abschied.

Beim Erwärmen des Oels mit Wasser und den Carbonaten des Baryums, Calciums und Zinks entstanden leicht die in Wasser löslichen neutralen Salze. Jene der alkalischen Erdmetalle waren nicht zum Krystallisiren zu bringen, das des Zinks dagegen schied sich beim Eindampfen der Lösung in Krusten aus, welche auf dem Filter gesammelt, zwischen Papier geprefst und nochmals umkrystallisirt wurden. Die charakteristischste Eigenschaft des *Zinksalzes* ist seine weit geringere Löslichkeit in heifsem als in kaltem Wasser. Zur Reinigung löst man es daher bei gewöhnlicher Temperatur, dampft dann auf dem Wasserbad ein und sammelt die ausgeschiedenen krystallwasserfreien Krusten auf einem schnell durchlässigen Filter.

Bei der Analyse gaben :

I. 0,1040 g Substanz 0,1905 CO_2 und 0,0740 H_2O.

II. 0,1175 g „ 0,2140 „ „ 0,0820 „

III. 0,5060 g „ beim vorsichtigen Verbrennen im offenen Tiegel nach Zusatz von Ammoniumnitrat 0,1060 Zinkoxyd.

Das Zinksalz ist demnach in der That das der *α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure*, $[CH_3.CH(OH).C\left(\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\right).CO.O]_2Zn$.

	Berechnet für $(C_8H_{15}O_3)_2Zn$		Gefunden I.	II.	III.
C	192	50,13	49,96	49,67	—
H	30	7,83	7,91	7,75	—
Zn	65	16,97	—	—	16,81
O	96	25,07	—	—	—
	383	100,00.			

Versuche, auch andere Salze in zur Analyse genügend reinem Zustand zu erhalten, gelangen nicht. Die aus der Zink- oder Baryumsalzlösung gefällten Blei- und Kupfersalze waren überbasisch, das Silbersalz äufserst zersetzbar, so dafs es sich alsbald nach dem Fällen schwärzte.

Ich mufste mich daher mit der Analyse des Zinksalzes begnügen und stellte schliefslich aus demselben die reine *α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure* dar, indem ich dasselbe mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure zersetzte und mit Aether ausschüttelte. Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Säure wurde dann der trockenen Destillation unterworfen. Die Erhitzung geschah dabei in einem Kölbchen, welches im Oelbad stand und zunächst mit einem kurzen aufwärts gerichteten Kühlrohr versehen war. Letzteres war mit einem abwärts gerichteten Liebig'schen Kühler in Verbindung. Als Sammelgefäfs diente ein von Eis umgebenes Kölbchen.

Sobald die Temperatur der Säure auf 170° gestiegen war, begann ihre Zersetzung unter Destillation eines dünnflüssigen, äufserst flüchtigen Liquidums, welches durchaus den erstickenden Geruch des Aethylaldehyds besafs, während im Zersetzungskölbchen eine hochsiedende Säure zurückblieb.

Das nach Aldehyd riechende Destillat wurde hierauf mit kaltem Wasser verdünnt und in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd behandelt, bis die nach jedem Zusatz eintretende Erwärmung aufhörte. Der ganze Apparat blieb dann über Nacht verschlossen stehen. Am nächsten Morgen, wo der Geruch nach Aldehyd verschwunden war, wurde das Reactionsgemisch aufgekocht und heifs filtrirt. Beim Erkalten schieden sich grofse Mengen schimmernder Nadeln ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser durchaus die für Silberacetat charakteristischen Formen besafsen.

0,9108 g derselben hinterliefsen beim Verbrennen 0,5850 Silber oder 64,28 pC., während *essigsaures Silber* 64,67 pC. verlangt.

Die Abspaltung von Aethylaldehyd aus dem Molecul der α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure ist damit erwiesen und es galt jetzt nur noch, die Art der rückständigen Säure zu

ermitteln. Dieselbe liefs erst bei 100° etwas Wasser übergehen und fing dann bei etwa 190° an zu sieden und war bis 200° bis auf einen Rest eines selbst bei 260° noch nicht destillirenden zähen Oels übergegangen. Das Destillat besafs schweifsartigen Geruch, löste sich in Wasser nur wenig, leicht aber auf Zusatz von Ammoniak. Als der neutralen Ammonsalzlösung Silbernitrat zugefügt wurde, entstand ein weifser mikrokrystallinischer Niederschlag, welcher auch in siedendem Wasser nur schwer löslich war, aus grofsen Mengen desselben aber umkrystallisirt werden konnte und beim Erkalten sich in kleinen Nädelchen ausschied.

0,0702 g desselben hinterliefsen beim Verbrennen 0,0340 Silber oder 48,43 pC., gegen denselben für die Formel $C_6H_{11}AgO_2$ berechneten Betrag (48,43 pC.).

Die α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure zersetzt sich demnach beim Erhitzen in der That der α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure analog in Aethylaldehyd und Methylpropylessigsäure.

Die nicht bedeutende Menge bei 260° noch nicht siedenden zähen Oels hat theilweise noch Säureeigenschaften, löst sich in Alkalilaugen und Natriumcarbonat auf und giebt auf Zusatz von Salzen schwerer Metalle Niederschläge. Um analysirbare Verbindungen zu isoliren, war die Quantität nicht grofs genug. Ohne Zweifel besteht dieser Rückstand aus Esteranhydriden der α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure, welche — einmal gebildet — nicht mehr in der einfachen Weise der unveränderten Säure gespalten werden können.

Wie oben angedeutet, wird bei der Reduction des Methylpropylacetessigesters mit Natriumamalgam durch das entstehende Natriumhydrat trotz sorgfältigen Neutralisirens mit Schwefelsäure ein Theil in gewöhnlicher Weise gespalten, so dafs neben essigsaurem und methylpropylessigsaurem Salz stets etwas Natriumcarbonat und Methylpropylaceton oder *Methyl-α-secundär-Pentylketon* entsteht :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 . C.CH_2.CH_2.CH_3 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + 2\,HONa = \frac{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_3 \end{array}}{CO(ONa)_2 + HO . C_2H_5}$$

dessen Anwesenheit sich durch intensiven Geruch verräth. Immerhin ist die Menge desselben so klein, dafs die Darstellung in analysenreinem Zustand die Verarbeitung sehr grofser Quantitäten des Ausgangsmaterials erfordern würde.

Da nach Erledigung der Hauptfrage mir noch etwas mehr als 50 g des Methylpropylacetessigesters zu Gebote standen, so verarbeitete ich diesen Rest auf das bisher nicht dargestellte Keton. Kochen mit Salzsäure, welches den Acetessigester und seine Substitutionsproducte vorwiegend in Alkohol, Kohlensäure und Keton spaltet, wollte nicht recht verfangen, so dafs ich schliefslich die Zersetzung mit einem ziemlich beträchtlichen Ueberschufs verdünnter alkoholischer Kalilösung vornahm. Nach etwa anderthalbtägigem Kochen wurde der Alkohol mit dem Keton abdestillirt und letzteres durch Wasserzusatz als farbloses, leicht bewegliches, eigenthümlich pfefferminzartig riechendes Oel abgeschieden, welches nach dem Trocknen über einigen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums sofort zwischen 142 und 147° vollkommen überdestillirte und bei der Elementaranalyse zur erwarteten Formel :

$$CH_3CO . CHCH_3C_3H_7 = C_7H_{14}O$$

stimmende Zahlen ergab.

I. 0,1053 g Substanz lieferten 0,2830 CO_2 und 0,1170 H_2O.
II. 0,0988 g „ „ 0,2664 „ „ 0,1122 „

	Berechnet für $C_7H_{14}O$		Gefunden	
			I.	II.
C	84	73,69	73,30	73,54
H	14	12,28	12,35	12,61
O	16	14,03	—	—
	114	100,00.		

Der nach der Destillation der Verseifungsflüssigkeit hinterbleibende Rückstand wurde durch Verdampfen mit Wasser vollkommen von Alkohol befreit und dann mit Schwefelsäure übersättigt. Unter Aufbrausen schied sich eine ölförmige, schweifsartig riechende Säure aus, deren Menge grofs genug war, um sie durch Destillation zu reinigen. Sie wurde so leicht als farbloses, vollkommen zwischen 192 und 194° übergehendes Oel (Siedepunkt der Methylpropylessigsäure nach Saytzeff *) bei 193°) gewonnen, welches bei der Verbrennung folgende Zahlen gab :

I. 0,1520 g Substanz lieferten 0,3440 CO_2 und 0,1430 H_2O.

II. 0,0987 g „ „ 0,2231 „ „ 0,0917 „

	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	72	62,07	61,72	61,65
H	12	10,34	10,45	10,32
O	32	27,59	—	—
	116	100,00.		

---

88. Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Acetessigester;

von *J. Norman Collie* aus Bristol.

(Aus der Inauguraldissertation des Verfassers, Würzburg 1883.)

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Acetessigester und seine Alkylsubstitutionsproducte ist seit dem Jahre 1863, in welchem Geuther **) diese Klasse von Verbindungen entdeckte, mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen.

*) Diese Annalen **193**, 349.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 323.

Damals schon erhielt der genannte Forscher aus Aethylacetessigester und starkem wässerigem Ammoniak zwei Verbindungen, von denen die *eine*, in Wasser unlösliche, aus Alkohol in monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt 59,5° krystallisirte, während eine *andere*, verfilzte Nadeln von 90° Schmelzpunkt, in Wasser löslich war. Die erstere ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_8H_{15}NO_2$ entsprachen, so dafs sie nach der Gleichung :

$$C_8H_{14}O_3 + NH_3 = C_8H_{15}NO_2 + H_2O$$

entstanden sein mufste, während die in Wasser löslichen Krystalle, $C_6H_{11}NO_2$, nur unter Austritt von Aethylalkohol gebildet sein konnten :

$$C_8H_{14}O_3 + NH_3 = C_6H_{11}NO_2 + C_2H_6O.$$

Später *) theilte Geuther mit, dafs die Verbindung $C_8H_{14}O_3$ durch Wasser, schneller durch verdünnte Salzsäure in Ammoniak resp. Chlorammonium und Aethylacetessigester zurückverwandelt werde.

Unter Geuther's Leitung studirte R. Brandes **) die Einwirkung des Ammoniaks auf Aethylacetessigsäuremethylester und erhielt angeblich die analoge Verbindung $C_7H_{13}NO_2$, welche in Wasser unlöslich war, und — als lösliche — angeblich unter Austritt von Aethylalkohol, bei 82 bis 83° schmelzende Krystalle von der Formel $C_5H_9NO_2$.

Im Jahre 1878 erhielt Precht ***) durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas vom Acetessigester selbst eine Verbindung in dicken monoklinen Prismen, welche zwischen 15 und 37°, nach der Reinigung durch theilweises Schmelzen und Abgiefsen des flüssigen Antheils aber meist bei 25 bis

---

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 247.

**) Daselbst 1866, 459.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1193.

28° schmolzen; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_6H_{11}NO_2$, sie war also unter Austritt von Wasser:

$$C_6H_{10}O_3 + NH_3 = C_6H_{11}NO_2 + H_2O$$

entstanden. Der Körper zersetzte sich beim Destilliren und war in Wasser unlöslich.

Duisberg *) nahm diese Versuche 1882 wieder auf, indem er starkes wässeriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur während mehrerer Tage mit Acetessigester wiederholt durchschüttelte. Er erhielt dabei ein stark lichtbrechendes Oel, welches in der Kälte krystallinisch erstarrte. Durch Reinigung mittelst theilweisen Schmelzens und Abgiefsens des flüssig gewordenen Antheils stieg ihr Schmelzpunkt bis auf 21° und die Verbindung erwies sich als identisch mit dem Precht'schen Amid $C_6H_{11}NO_2$. Derselbe, von Duisberg als *Paramidoacetessigester* bezeichnete Körper, der übrigens auch bei der Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Acetessigester entstand, wurde durch Salzsäure zunächst in Salmiak und Acetessigester, bei Anwendung eines beträchtlichen Säureüberschusses aber in Salmiak, Aceton, Kohlensäure und Aethylalkohol gespalten. Natronlauge lieferte damit Carbonat, Alkohol und Ammoniak. Phosphorpentoxyd bildete ein schmieriges Harz, Stickstofftrioxyd dagegen Ammoniumnitrit und Oxalsäure.

Ueber die Constitution des aus Acetessigester und Ammoniak entstehenden Products geben die vorliegenden Beobachtungen keine Aufklärung, namentlich ist die von Duisberg für die wahrscheinlichere erklärte Formel:

$$NH_2 . CH{=}CH{-}CH_2{-}COOC_2H_5$$

ganz unbegründet.

In Folge dieser Sachlage wurde durch Herrn Professor Wislicenus eine neue Untersuchungsreihe über die Producte

*) Diese Annalen **213**, 166.

der Einwirkung von Ammoniak und Alkylaminbasen auf den Acetessigester und seine Mono- und Dialkylsubstitutionsproducte geplant und zunächst Herr Miller mit der Bearbeitung der Verbindung $C_6H_{11}NO_2$ betraut. Derselbe stellte sie nach dem Verfahren von Precht durch Sättigen von abgekühltem Acetessigester mit trockenem Ammoniakgas dar, und gewann sie durch wiederholtes theilweises Schmelzen und Abgiefsen des verflüssigten Antheils in den von den früheren Untersuchern beschriebenen Formen, aber von dem bisher fast nie erreichten Schmelzpunkt 34°. Ihre Analyse ergab zu der Formel $C_6H_{11}NO_2$ genau stimmende Werthe. Herr Miller begann dann die Einwirkung trockenen Salzsäuregases auf das Amid zu studiren und gewann dabei in kleiner Menge eine krystallinische, schwer schmelzbare Verbindung, welche nur noch 6,9 pC. Stickstoff enthielt. Gezwungen Würzburg zu verlassen, mufste Herr Miller die Untersuchung hier abbrechen, worauf ich auf Wunsch von Herrn Professor Wislicenus die Weiterführung derselben übernahm.

Darstellung des Körpers $C_6H_{11}NO_2$.

Leitet man trockenes Ammoniakgas schnell in reinen Acetessigester ein, so steigt die Temperatur sehr beträchtlich, oft bis auf 80°. Noch ehe volle Sättigung erreicht ist, trübt sich die Flüssigkeit und trennt sich in zwei Schichten, deren obere im Wesentlichen aus wässerigem Ammoniak besteht, während die untere das Hauptproduct in noch nicht ganz reiner Form darstellt. Fährt man mit der Zuleitung des Gases fort, bis die Temperatur wieder auf den Stand der umgebenden Luft herabgesunken ist, so beträgt die Gewichtszunahme 14 pC. von der Menge des angewendeten Acetessigesters, wenig mehr als der Aufnahme von 1 Mol. Ammoniak (13,08 pC.) entspricht.

Das von der oberen wässerigen Schicht getrennte Oel erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nur wenn es lange Zeit im Exsiccator verweilt; in einer Kältemischung dagegen wird es schnell fest, indessen läfst sich auch dann noch eine nicht unbeträchtliche Menge Flüssigkeit mit der Wasserluftpumpe absaugen und die zurückbleibenden Krystalle schmelzen schon bei Zimmertemperatur wieder. Durch theilweises Gefrierenlassen und Absaugen der Mutterlauge gelingt es schliefslich, wenn auch nur unter beträchtlichem Verlust, eine festbleibende Substanz zu isoliren, deren Schmelzpunkt bei öfterer Wiederholung desselben Verfahrens schliefslich auf die von Miller beobachtete Höhe gebracht werden kann.

Wird Acetessigester dagegen unter Abkühlung mit Eis in einem mit der Luftpumpe verbundenen Scheidetrichter mit Ammoniak gesättigt, so erstarrt alles zu einer festen Masse, aus der bei 0° nach dem Oeffnen des Hahns so gut wie nichts abgesogen werden kann. Dieselbe läfst sich ohne wesentlichen Verlust einigemal mit kleinen Mengen eiskalten reinen Aethers abwaschen; sie schmilzt dann bei 26 bis 27° zu einer anfangs vollkommen klaren Flüssigkeit, welche sich jedoch nach kurzer Zeit trübt und in zwei Schichten zu trennen beginnt. Dieselbe Erscheinung findet unter Verflüssigung statt, wenn das feste, anfangs zu klarem Oel schmelzende Product sich in einem mit Eis umgebenen und wohlverschlossenen Gefäfs über Nacht selbst überlassen bleibt. Am nächsten Morgen findet man es regelmäfsig in eine obere wässerige Schicht, welche wenig Ammoniak enthält, und ein stark lichtbrechendes Oel geschieden, welches in der Kältemischung erstarrt und sich durch das beschriebene Reinigungsverfahren in das Miller'sche Product überführen läfst.

Danach findet zweifellos beim Zusammentreffen der Ingredienzien bei niedriger Temperatur zunächst nur eine Addition statt :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ |\;\diagup OH \\ C \\ |\;\diagdown NH_2 \\ CH_2 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array}$$

auf welche jedoch selbst bei 0° langsam, weit schneller bei höherer Temperatur, die Abspaltung von Wasser erfolgt. Ob letztere nach der Gleichung :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ |\;\diagup OH \\ C \\ |\;\diagdown NH_2 \\ CH_2 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}NH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array}$$

oder entsprechend dem Ausdruck :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ |\;\diagup NH_2 \\ C \\ |\;\diagdown OH \\ CH_2 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{-}NH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array}$$

erfolgt, wird durch die Aufklärung der Constitution der Verbindung $C_6H_{11}NO_2$ zu entscheiden sein.

Die Reindarstellung derselben ist, wie schon angedeutet, stets mit so grofsen Verlusten verbunden, dafs die Bereitung einer für meine projectirten Versuche ausreichenden Quantität grofse Massen von Acetessigester verschlungen haben würde. Es war daher sehr gerathen, sich nach einem besseren Weg als dem theilweisen Schmelzen und Absaugen auf dem Trichter umzusehen und namentlich trotz der von Precht und Duisberg behaupteten Nichtdestillirbarkeit der Verbindung ihre Reinigung durch Destillation zu versuchen. Als ich unter gewöhnlichem Luftdruck einen Probeversuch vornahm, zeigte es sich, dafs allerdings weitaus die Hauptmenge unter Rücklassung einer braunen, an der Luft grün werdenden Schmiere, welche schliefslich verkohlte, zersetzt wurde, dafs sich aber aus den übergegangenen flüssigen, stark nach Ammoniak riechenden Antheilen in der Ruhe ein Oel abschied, welches

genau die Eigenschaften des ursprünglichen Products besafs und aus dem sich durch theilweises Ausfrieren und Absaugen die feste Verbindung erhalten liefs.

Nach dieser Beobachtung versuchte ich, und zwar mit bestem Erfolg, die Destillation im Vacuum.

Das nach beendeter Umsetzung zwischen Acetessigester und Ammoniak von der wässerig-ammoniakalischen Flüssigkeit getrennte Oel destillirt unter einem Druck von 90 bis 100 mm Quecksilberhöhe, nachdem zuerst noch etwas Wasser übergegangen ist, fast vollständig zwischen 140 und 165°, so dafs nur eine geringe Menge der, beim Destilliren im offenen Gefäfs massenhaft entstehenden grünen Schmiere zurückbleibt. Die oberhalb 150° aufgefangenen Destillate erstarren sämmtlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmelzen allerdings verschieden leicht, geben aber bei der Analyse immer zur Formel $C_6H_{11}NO_2$ stimmende Zahlen. Die Hauptmenge, welche zwischen 153 und 155° übergeht, erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, kann aber durch Ausfrieren und Absaugen weitaus zum gröfsten Theil als der reine, bei 33 bis 34° schmelzende Körper gewonnen werden. Die zwischen 140 und 150° übergehenden Antheile werden zwar nur beim Abkühlen mit Eis fest, lassen sich aber durch neue Destillation im Vacuum wieder in eine Spur Wasser und direct erstarrende Antheile zerlegen.

Zur Controle der Formel wurden drei Fractionen der Elementaranalyse unterworfen. Die Verbrennung geschah bei vorgelegter Kupferdrahtnetzspirale, die Stickstoffbestimmung durch Lösen abgewogener Quantitäten der Substanz in Salzsäure, Ausfällen mit Platinchlorid und Wägen sowohl des Platinsalmiaks als des aus diesem durch Glühen gewonnenen Platins. Aus Platinsalmiak und Metall ergaben sich immer fast genau gleiche Stickstoffmengen, so dafs ersterer rein war.

a) *Vacuumfraction 150 bis 153°.*

I. 0,1368 g Substanz gaben 0,2790 CO_2 und 0,1045 H_2O.

b) *Vacuumfraction 153 bis 155°.*

II. 0,1215 g Substanz gaben 0,2490 CO_2 und 0,0928 H_2O.
III. 0,0655 g „ „ 0,1340 „ „ 0,0514 „
IV. 0,4860 g „ „ 0,8110 $(NH_4)_2PtCl_6$ und 0,3510 Pt.
V. 0,4140 g „ „ 0,3000 Pt.

c) *Vacuumfraction 155 bis 157°.*

VI. 0,3144 g Substanz gaben 0,6505 CO_2 und 0,2440 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{11}NO_2$		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	72	55,81	55,62	55,89	55,79	—	—	56,42
H	11	8,53	8,49	8,49	8,72	—	—	8,62
N	14	10,85	—	—	—	10,37	10,41	—
O	32	24,81	—	—	—	—	—	—
	129	100,00.						

Sehr günstig ist auch die Ausbeute, wenn das Ammoniakgas in mit trockenem Aether gemischten Acetessigester eingeleitet wird. Sobald die Umwandlung nahezu vollendet ist, erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der bei nur einmaligem Absaugen schon ein ziemlich reines Product liefert. Beim Destilliren im Vacuum geht dasselbe gleichfalls zwischen 140 und 165° fast ganz über und bildet auch hier wieder die Fraction 153 bis 155° den Hauptantheil. Dieser gab bei der Analyse aus:

I. 0,1081 g Substanz 0,2210 CO_2 und 0,0835 H_2O
II. 0,1310 g „ 0,2670 „ „ 0,1015 „

oder in 100 Theilen:

	I.	II.
C	55,76	55,58
H	8,58	8,61.

Betreffs der Eigenschaften des Amids habe ich früheren Beschreibungen kaum etwas hinzuzufügen. Es krystallisirt in absolut farblosen, stark glänzenden, leicht in vorzüglicher Ausbildung darstellbaren dicken monoklinen Prismen, welche

sich in Wasser kaum, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen. Der Schmelzpunkt liegt nach möglichst weit getriebener Reinigung bei 34°, wird aber schon durch die geringsten Spuren Wasser bedeutend herabgedrückt, so dafs sich die verschiedenen Angaben desselben leicht erklären.

Unter gewöhnlichem Druck kommt die Verbindung bei 210 bis 215° ins Sieden, indem sich der gröfsere Theil in die erwähnte grünliche Schmiere und Gase zersetzt, in welchen letzteren eine nicht unbeträchtliche Menge des unveränderten Körpers sich mit verflüchtigt.

In Bestätigung der Angaben Duisberg's fand auch ich, dafs wässerige Salzsäure sofort unter Abspaltung von Ammoniak Acetessigester regenerirt und in der Hitze letzteren in normaler Weise weiter in Alkohol resp. Chloräthyl, Kohlensäure und Aceton spaltet. Ebenso bilden sich beim Erwärmen mit Natronlauge neben Ammoniak die normalen Zersetzungsproducte des Acetessigesters.

Um zu versuchen, ob sich die Oxyäthylgruppe nicht durch einen weiteren Amidrest substituiren lasse, behandelte ich die Substanz im zugeschmolzenen Glasrohr mit höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit und liefs die Temperatur schliefslich bis 180° steigen. Von einem Amidderivat des Acetessigesters jedoch war keine Spur zu entdecken, dafür aber waren in der Lösung grofse Mengen von Ammoniumcarbonat vorhanden.

Umsetzungen des Paramidoacetessigesters unter vorübergehender Rückbildung des Acetessigesters

finden auch bei der Einwirkung anderer Reagentien mit besonderer Leichtigkeit statt und habe ich einige derselben neu aufgefunden, als ich Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution des Körpers zu gewinnen suchte. Ich prüfte zunächst die

Einwirkung schwerer Metallsalze, in der Erwartung, den organischen Metallamid- oder Metallimidoverbindungen entsprechende Derivate zu erlangen.

Als die wässerige alkoholische Lösung von „Paramidoacetessigester“ mit Silbernitrat gemischt wurde, blieb alles klar, dagegen entstanden mit Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Kupfervitriol, Zinksulfat und Eisenchlorid Niederschläge. Dieselben waren theilweise amorph und bestanden, wie die mit beiden letzteren erhaltenen, fast nur aus den Oxydhydraten der betreffenden Metalle, während Acetessigester — durch den Geruch deutlich zu erkennen — regenerirt war; z. B.:

$$2\,C_6H_{11}NO_2 + ZnSO_4 + 4\,H_2O = 2\,C_6H_{10}O_3 + (NH_4)_2SO_4 + Zn(OH)_2,$$

andere, und namentlich der grünblaue Kupferniederschlag, enthielten dagegen organische Substanz, welche sich unter Rücklassung von nur wenig Hydroxyd in heifsem Benzol löste und beim Erkalten in den für Metallacetessigester charakteristischen Formen erhalten liefs.

Der so direct gewonnene *Kupferacetessigester* z. B. krystallisirte in glänzenden grünen Nadeln, welche von 178° an sublimirten und bei 182° *) schmolzen:

> 0,4830 g gaben 0,1190 Kupferoxyd, enthielten demnach 19,67 pC. Cu, während sich nach der Formel $(C_6H_9O_3)_2Cu$ 19,73 pC. Metall berechnen.

Die Einwirkung von Essigsäure verlief ganz wie die primäre Salzsäurereaction, indem essigsaures Ammon und Acetessigester entstanden, als 13 g des krystallinischen Amids mit 10 g Eisessig und 2 g Wasser eine Stunde lang gekocht wurden. An Aether, in welchen die Hauptmenge überging, gab das Reactionsproduct Acetessigester ab. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels destillirte weitaus die Hauptmenge zwischen 170 und 180° als ganz wie Acetessig-

---

*) M. Conrad, diese Annalen **188**, 270.

ester riechendes Oel, welches stickstofffrei war und beim Schütteln mit ammoniakalischer Kupfervitriollösung den charakteristischen, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 182° schmelzenden Kupferacetessigester lieferte, von welchem 0,4980 g 0,1240 g Kupferoxyd (19,89 pC. Cu) gaben. Im Rückstand blieb etwas Harz und Ammoniumacetat, welches gröfstentheils in der wässerigen Flüssigkeit gefunden wurde.

Einwirkung von nascentem Wasserstoff. — Als eine alkoholische, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung des Amids bei guter äufserer Abkühlung während drei Tagen mit Natriumamalgam behandelt wurde, trat von Anfang an deutlicher, mit der Dauer der Reaction immer energischer werdender Ammoniakgeruch auf. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Salzsäure genau neutralisirt, auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der Salzrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisirte im Exsiccator ein zerfliefsliches stickstofffreies Natriumsalz, dessen concentrirte wässerige Lösung mit Silbernitrat einen weifsen krystallinischen Niederschlag gab. Derselbe krystallisirte aus warmem Wasser in feinen verfilzten Nadeln *), welche auf dem Filter abgesogen und im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet wurden. Die Analyse ergab, dafs sie aus *β-oxybuttersaurem Silber* bestanden :

I. 0,1130 g Substanz gaben 0,0580 Silber.

II. 0,2310 g „ „ 0,1180 Silber, 0,1900 CO_2 und 0,0725 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_7AgO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	22,75	—	22,43
H	3,32	—	3,48
Ag	51,18	51,33	51,08.

*) Wislicenus, diese Annalen **149**, 212.

0,2845 g des völlig trockenen Natriumsalzes mit Schwefelsäure abgeraucht hinterliefsen 0,1625 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_4H_7NaO_3$	Gefunden
Na	18,25	18,48.

Die aus dem Silbersalz durch genaue Zersetzung mit Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzte *β-Oxybuttersäure* wurde als nicht krystallisirender Syrup erhalten. Bei der Destillation liefs dieser zuerst Wasser und darauf ein zu fester Masse erstarrendes Product übergehen, welches sich ganz wie α-Crotonsäure verhielt.

Die *Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid* auf „Paramidoacetessigester" ist bereits von Duisberg studirt worden. Derselbe erhielt, wenn er die ätherische Lösung des Amids mit dem Gas vollkommen sättigte, Ammoniumnitrit und Oxalsäure. Es war dadurch nicht ausgeschlossen, dafs bei gemäfsigter Reaction noch fafsbare Zwischenproducte entstehen konnten, aus denen sich irgend welches Licht betreffs der Natur des Amids gewinnen liefs.

Beim Einleiten von Stickstofftrioxydgas in eine alkoholische Lösung des Amids scheiden sich aus der braun werdenden Flüssigkeit einige farblose *Krystallblättchen* ab, deren Menge — wenn auch noch immer gering — doch wesentlich gröfser ausfällt, wenn während der Absorption des Gases von aufsen gut gekühlt wird.

Es gelang mir auf diese Weise schliefslich so viel dieses Körpers zu erhalten, dafs derselbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden konnte. Dabei erreichte er bald den Schmelzpunkt 170°, bei welcher Temperatur zugleich totale Zersetzung eintrat. Mit Schwefelsäure und Phenol giebt die in Wasser gelöste Verbindung die Liebermann'sche Reaction.

I. 0,1565 g bei 100° getrocknet gaben mit vorgelegtem Kupferdrahtnetz verbrannt 0,2070 CO_2 und 0,0940 H_2O.

II. 0,1380 g gaben 32,2 cbcm Stickstoffgas bei 21° und 751 mm Barometer.

In 100 Theilen :

C	36,13
H	6,67
N	26,23
O	30,97.

Eine einfache, von dem Ausgangsmaterial ableitbare Formel läfst sich aus diesen Zahlen nicht ableiten, denn der ihnen etwa entsprechende möglichst einfache Ausdruck $C_8H_{17}N_5O_5$, welcher 36,50 pC. C, 6,46 pC. H und 26,62 pC. N erfordert, hat nicht gerade viel Wahrscheinlichkeit für sich.

Eine Wiederholung der Analysen wurde leider dadurch vereitelt, dafs die in einem mit Kork verstopften Gläschen befindliche Verbindung sich nach kurzer Zeit von selbst vollkommen in braune Schmieren zersetzte, in welchen salpetersaures Ammon nachgewiesen werden konnte. Andere inzwischen angestellte und mehr Erfolg versprechende Versuche liefsen mich auf die Wiederdarstellung dieser blätterig-krystallisirenden Verbindung, welche sicherlich nicht das Hauptproduct der Reaction war, vorläufig verzichten.

Die von diesen Krystallen abfiltrirte braune alkoholische Lösung entwickelte auf dem Wasserbad Massen von Kohlensäure und Blausäure und hinterliefs eine braune Schmiere, welche bei der Destillation aus einem Retörtchen oberhalb 200° eine geringe Menge eines Oels übergehen liefs, gröfstentheils aber zu einer als hartes Pech erstarrenden schwärzlichen Masse wurde. Acetessigester, auf welchen besonders gefahndet wurde, liefs sich nicht nachweisen.

Bei einem zweiten Versuch wurde in die abgekühlte alkoholische Lösung des Amids nur kurze Zeit Stickstofftrioxyd eingeleitet, und die von den auch hier wieder gebildeten blätterigen Krystallen abfiltrirte Lösung im Vacuum über Schwe-

felsäure verdunstet. Nach einiger Zeit trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammon war, während die obere ein in Wasser unlösliches Oel darstellte, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und sich beim Erhitzen wie oben beschrieben zersetzte. Durch Aufnehmen in reinem Aether, Filtriren und Verdunsten im Vacuum wurde es möglichst gereinigt und dann analysirt, ohne indessen zu einer Formel führende Zahlen zu liefern.

Augenscheinlich tritt bei allen diesen Reactionen unter theilweiser Oxydation weitgehende Condensation des Acetessigesterrests zu hochmolecularen stickstoffhaltigen Producten ein, aus denen sich isolirbare Körper nicht leicht darstellen lassen.

Ich stellte schliefslich noch einen Versuch an, das Amid mit genau einem Molecul salpetriger Säure in Wechselwirkung zu bringen, indem ich 13 g desselben in Weingeist löste und eine wässerige Lösung von 7 g reinem Natriumnitrit (1 Mol.), welche mit 6 g Eisessig (1 Mol.) versetzt worden war, hinzufügte. Das Gemisch färbte sich sofort unter Gasentwicklung rosenroth, bald aber orangegelb und reagirte nun intensiv sauer. Im Vacuumexsiccator verdunstet, theilte es sich in zwei Schichten. Die untere, wässerige, enthielt Natriumacetat, die obere bestand aus einem stickstoffreichen Oel, welches die L i e b e r m a n n'sche Reaction nicht gab, aber durch Phenol und Schwefelsäure orangeroth und von Eisenvitriol prachtvoll blau gefärbt wurde. Ein Nitrosimid, welches erwartet werden durfte, wenn die Formel des Ausgangskörpers die eines β-Imidobuttersäureesters :

$$CH_3-C(NH)=CH_2-COOC_2H_5$$

wäre, konnte demnach nicht entstanden sein, dagegen liefs sich die Bildung eines dem Nitrosacetessigester entsprechenden Körpers vermuthen, welcher durch wässerige Säuren

wahrscheinlich in jenen selbst überführbar war. Durch Waschen mit verdünnter Salzsäure wurde dem Oel in der That Ammoniak, wahrscheinlich von unverändertem Amid herrührend, entzogen. Als es wieder mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet worden war, wurde es analysirt und gab zur Formel des *Nitrosacetessigesters* ziemlich gut stimmende Zahlen.

I. 0,6775 g gaben 48,2 cbcm Stickstoffgas bei 11,3° und 743 mm Druck.

II. 0,4430 g gaben 34,8 cbcm Stickstoffgas bei 13° und 745 mm Druck.

III. 0,2670 g gaben 0,4450 CO_2 und 0,1430 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_9NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	45,28	—	—	45,45
H	5,66	—	—	5,94
N	8,80	8,27	9,10	—

Um die Identität dieses Oels mit dem bekanntlich nur schwer krystallisirenden *Nitrosacetessigester* *) nachzuweisen, wurde die Ueberführung in *Nitrosaceton* durch Verseifen mit Alkali und Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether versucht. Die abgehobene Aetherschicht hinterliefs in der That beim Verdunsten ein Oel, welches im Exsiccator glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 63° (V. Meyer und Züblin **) fanden ihn bei 65°) hinterliefs. Dieselben lösten sich in Alkali mit intensiv gelber Farbe, so dafs an der Identität des analysirten Oels mit Nitrosaceton nicht zu zweifeln ist.

Freie Salpetrigsäure liefert daher mit dem „Paramidoacetessigester“ kein Nitrosimid, sondern läfst sofort Nitrosacetessigester entstehen. Diese Reaction spricht daher dafür, dafs der „Paramidoacetessigester“ ein β-Amido-α-Croton-

---

*) V. Meyer und Züblin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 320.

) V. Meyer und Züblin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11, 695.

säureester ist, der sich nach folgender Gleichung umsetzen würde:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\text{-}NH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + 2\,HONO = N_2 + 2\,H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C{=}N.OH \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array}$$

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf „Paramidoacetessigester".

Wird Paramidoacetessigester mit mehr als einem Molecul Essigsäureanhydrid während mehrerer Stunden auf 160° erhitzt und das wieder erkaltete flüssige Reactionsproduct der Destillation unterworfen, so gehen zwischen 120 und 150° Essigsäure und unverändertes Anhydrid über; das Thermometer steigt dann schnell auf 220° und hierauf langsam bis 240°. Zwischen diesen Temperaturen destillirt ein farbloses, bald erstarrendes Oel. Löst man die Masse in heifsem Alkohol, dem Wasser bis zur beginnenden Trübung zugefügt wird, so scheidet sich beim Erkalten die neue Verbindung in prachtvollen langen weifsen Nadeln aus. Dieselbe ist direct rein, da ihr Schmelzpunkt (63°) sich durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht ändern läfst. Zwischen 231 und 232° destillirt sie unzersetzt ohne Rückstand.

Nach der Analyse ist der Körper ein „Acetylparamidoacetessigester" oder wahrscheinlich β-Acetamido-α-Crotonsäureester:

$$CH_3\text{-}C(NH.C_2H_3O){=}CH\text{-}COOC_2H_5.$$

I. 0,1640 g Substanz gaben 12,1 cbcm Stickstoff bei 16° und 754 mm Druck.

II. 0,1735 g lieferten 0,3550 CO_2 und 0,1215 H_2O.

III. 0,2415 g „ 0,4935 „ „ 0,1670 „

	Berechnet für $C_8H_{13}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C	56,14	—	55,80	55,73
H	7,60	—	7,78	7,68
N	8,19	8,52	—	—.

Der acetylirte Körper ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, wird aber von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen und beim Kochen mit wässerigen Säuren und Alkalien vollständig zersetzt, wobei sich neben Essigsäure und Ammoniak die Spaltungsproducte des Acetessigesters bilden.

Condensation des „Paramidoacetessigesters" durch Wärme.

Bei Beschreibung der Reinigung des Einwirkungsproducts von Ammoniak auf Acetessigester durch Destillation habe ich wiederholt einer durchsichtigen braunen, an der Luft sich grün färbenden Schmiere Erwähnung gethan, welche bei stark vermindertem Luftdruck nur in geringen Mengen, bei gewöhnlichem Druck aber massenhaft entsteht. Ueberläfst man dieses zähe Oel einige Zeit sich selbst, so beginnt Krystallausscheidung, welche nach und nach so reichlich wird, dafs das Ganze breiartig erstarrt.

Die Trennung des festen Körpers von der zäh-öligen Mutterflüssigkeit läfst sich nicht durch Absaugen, ohne zu grofse Verluste aber durch Lösen des Ganzen in absolutem Alkohol und Zusatz des mehrfachen Volums Aether bewerkstelligen. In der Ruhe setzen sich aus der trüb gewordenen Flüssigkeit kleine farblose, in alkoholischer Lösung auf Lackmus nicht reagirende Nadeln ab, welche auf dem Filter gesammelt werden und sich nun aus heifsem Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, umkrystallisiren lassen. Ihr Schmelzpunkt erreicht sehr bald die bleibende Höhe von 160°. Bei höherer Temperatur zersetzen sie sich. Von Wasser und Aether werden sie nicht aufgenommen, aber beim Kochen mit Kalilauge unter Entwicklung des Geruchs nach Aethylalkohol bald gelöst. Ammoniak tritt dabei nicht auf, obgleich die Substanz Stickstoff enthält. Die alkalische Lösung giebt bei vorsichtigem Neutralisiren mit Mineralsäuren einen pulverig-

krystallinischen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschufs der letzteren löst. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird kein Ammoniak entwickelt, dagegen destillirt ein unangenehm nach Pyridinbasen riechendes, stark alkalisch reagirendes Oel.

Bei der Analyse lieferte die Substanz Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ ableitet.

I. 0,2975 g gaben 0,6770 CO_2 und 0,1830 H_2O.

II. 0,1925 g „ 0,4390 „ „ 0,1225 „

III. 0,2190 g „ 0,5000 „ „ 0,1375 „

Zu I, II, III diente Substanz von verschiedenen Darstellungen.

IV. 0,3710 g noch mehrmals krystallisirte Substanz gaben 0,8320 CO_2 und 0,2290 H_2O.

V. 0,3275 g gaben 22,0 ccm N_2 bei 18,5° und 743 mm Druck.

VI. 0,3970 g „ 26,5 „ „ „ 18,5° „ 748 „ „

VII. 0,4620 g „ 30,8 „ „ „ 18,5° „ 748 „ „

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_3$
C	61,54
H	6,67
N	7,18
O	24,61
	100,00

Gefunden

	I	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
C	62,05	62,18	62,24	61,16	—	—	—	61,91
H	6,84	7,07	6,97	6,84	—	—	—	6,93
N	—	—	—	—	7,54	7,48	7,49	7,50
O	—	—	—	—	—	—	—	23,66
								100,00.

Die Entstehung des Körpers läfst sich durch die Gleichung:

$$2\,C_6H_{11}NO_3 = NH_3 + C_2H_5.OH + C_{10}H_{13}NO_3$$

ausdrücken. Derselbe mufs dann der Aethylester einer einbasischen Säure, d. h.:

$$C_8H_8(C_2H_5)NO_3$$

sein und aus ihm sich die Säure $C_8H_9NO_3$ gewinnen lassen.

Ich schritt deshalb zur Verseifung einer gröfseren Menge

und konnte den beim Kochen mit Kalilauge abdestillirenden Aethylalkohol mit Sicherheit constatiren. Die nicht mehr nach diesem riechende Lösung wurde darauf mit Schwefelsäure ganz schwach angesäuert; sie liefs einen kaum krystallinischen Niederschlag fallen, welcher auf dem Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Trocknen aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so ein aus kleinen Nädelchen bestehendes Pulver, welches nach wiederholter Krystallisation constant zwischen 246 und 247° schmilzt.

I. 0,2770 g lufttrocken verloren bei 120° 0,0270 H_2O.
II. 0,6560 g gaben ebenso 0,0610 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_9NO_3 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	9,73	9,74	9,70.

I. 0,1765 g getrocknet gaben 0,3680 CO_2 und 0,0895 H_2O.
II. 0,2015 g „ „ 0,4220 „ „ 0,1000 „
III. 0,3300 g „ „ 25,5 cbcm N_2 bei 18,5° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_9NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C	57,49	56,86	57,12	—
H	5,39	5,63	5,51	—
N	8,38	—	—	8,63.

In Barytwasser löst sich die Säure wie in Alkalilaugen leicht auf. Durch Einleiten von Kohlensäure und Verdampfen auf dem Wasserbad wurde der Ueberschufs des Baryumhydrats, die letzten Spuren durch nochmaliges Eindampfen entfernt. Die wässerige Lösung scheidet dann nach der Piltration kein Carbonat mehr ab, sondern liefert das reine *Baryumsalz* als sehr leicht lösliche, undeutlich krystallinische Masse.

0,4000 g Baryumsalz im Vacuum getrocknet gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2050 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_8H_8NO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	29,21	29,40.

Aus der Baryumsalzlösung fällt Silbernitrat das *Silbersalz* in Gestalt eines weifsen amorphen Pulvers, welches sich schon am Licht und sehr schnell in gelinder Wärme unter Schwärzung zersetzt.

0,2760 g desselben vacuumtrocken hinterliefsen 0,1120 Silber.

	Berechnet für $C_8H_8NO_3Ag$	Gefunden
Ag	39,41	40,58.

Versetzt man die stark concentrirte Baryumsalzlösung vorsichtig mit einer kalt gesättigten Lösung von Kupferacetat, so scheidet sich das Kupfersalz in hellblauen mikroskopischen Nadeln ab, welche kein Krystallwasser enthalten.

0,1900 g hinterliefsen 0,0390 CuO.

	Berechnet für $(C_8H_8NO_3)_2Cu$	Gefunden
Cu	16,03	16,39.

Es ist damit die Formel der Säure zu $C_8H_9NO_3$, die ihres Esters zu $C_{10}H_{13}NO_3$ festgestellt. Nach ihrem ganzen Verhalten ist nicht zu bezweifeln, dafs sie die Carbonsäure eines pyridinartigen Körpers ist. Leider war ihr nur schwer in einigermafsen beträchtlichen Mengen erhältlicher Ester bei den beschriebenen Versuchen und Bestimmungen so weit verbraucht, dafs ich auf weiter eingehendes Studium, namentlich auch auf die Untersuchung des beim Erhitzen mit Natronkalk entstehenden pyridinartig riechenden basischen Oels verzichten mufste und höchstens noch kleine Proben anstellen konnte. So überzeugte ich mich z. B., dafs Ester und Säure beim Uebergiefsen mit Chloracetyl sofort Chlorwasserstoff entwickelten und letztere dadurch in einen aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirenden neuen Körper, zweifellos ein Acetat, überging.

Die vorliegenden Beobachtungen gestatten indefs doch wohl einen Schlufs auf die Constitution der Säure, sie ist höchst wahrscheinlich eine *Hydroxylutidinmonocarbonsäure* :

$$C_5N\begin{cases}H\\(CH_3)_2\\OH\\CO.OH\end{cases} = C_8H_9NO_3,$$

deren Aethylester sehr wohl nach dem folgenden Schema entstehen könnte :

```
            CH3                                          CH3
            |                                            |
            C-NH2              NH3                       C
           /                                            / \
      HC      HC-CO.OC2H5                         HC   C-CO.O.C2H5
       |      ||              =                 +  |    ||
C2H5OOC       C-CH3            C2H5OH       HO.C   C-CH3
             /                                     \ /
         H2N                                        N
```

Diese Annahme würde wesentlich an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelänge, aus dem „Paramidoacetessigester“ in einfacher Reaction Verbindungen der Pyridinreihe zu gewinnen.

Dafs der Acetessigester solche leicht liefert, hat A. Hantzsch *) in seiner schönen Arbeit über das Product der Condensation zwischen Acetessigester und Aldehydammoniak : den *Hydrocollidindicarbonsäurcester* bewiesen. Es liefs sich vermuthen, dafs der aus Acetessigester und Ammoniak entstehende Körper sich mit dem Aldehyd selbst in die Hantzsch'sche Verbindung verwandeln lasse. Ein angestellter Versuch bestätigte diese Vermuthung in einfachster Weise.

Condensation des „Paramidoacetessigesters“ mit Paraldehyd.

Beim Erwärmen des Amidoesters mit Paraldehyd tritt keine Reaction ein, wohl aber sofort, wenn eine geringe Menge von Schwefelsäure hinzugefügt wird. Am besten verdünnt man letztere vorher mit etwas Aether. Die Einwirkung erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und vollendet sich in kurzer Zeit. Wird dann zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser gewaschen, so erstarrt das Product

---

*) Diese Annalen **215**, 1.

zu einem farblosen Krystallkuchen, den man aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle farblose harte Tafeln von schön blauer Fluorescenz, welche bei 128° schmelzen und dem *Dihydrocollidindicarbonsäureäthylester* von Hantzsch (Schmelzpunkt 131°) nicht nur zum Verwechseln gleichen, sondern auch bei der Analyse der Formel $C_{14}H_{21}NO_4$ ebenso gut entsprechende Procentzahlen liefern, wie Hantzsch sie erhielt:

I. 0,1390 g gaben 0,3210 CO_2 und 0,0945 H_2O.
II. 0,1135 g „ 0,2590 „ „ 0,0780 „
III. 0,2240 g „ 11,7 ccm N_2 bei 23° und 745 mm Druck.
IV. 0,1355 g „ 6,8 „ „ „ 21° „ 751 „ „

	Berechnet für $C_{14}H_{21}NO_4$	Gefunden				Hantzsch fand
		I.	II.	III.	IV.	
C	62,92	62,98	62,23	—	—	62,50-62,89
H	7,86	7,55	7,64	—	—	7,87
N	5,25	—	—	5,74	5,75	5,87-6,25.

Um übrigens die Identität vollkommen sicher zu stellen, wurde noch die Ueberführung der Krystalle in den *Collidindicarbonsäurediäthylester* durch Oxydation mit Salpetrigsäuregas *) ausgeführt und so in der That ein zwischen 307 und 310° destillirendes Oel gewonnen, welches bei der Analyse zur Formel $C_{14}H_{19}NO_4$ sehr gut stimmende Werthe gab.

I. 0,2570 g Substanz gaben 0,5980 CO_2 und 0,1680 H_2O.
II. 0,2610 g „ „ 11,7 ccm N_2 bei 21° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	63,40	63,46	—
H	7,17	7,26	—
N	5,28	—	5,01.

Der „Paramidoacetessigester“ condensirt sich demnach unter der Einwirkung von etwas Schwefelsäure mit Paraldehyd

*) Diese Annalen **215**, 21.

zu *Dihydrocollidindicarbonsäureester*, entsprechend der Gleichung :

$$2\,C_6H_{11}NO_2 + C_2H_4O = NH_3 + H_2O + C_{14}H_{21}NO_4.$$

Einwirkung von Jodäthyl auf den „Paramidoacetessigester.“

30 g des Amidkörpers wurden mit 40 g Jodäthyl zehn Stunden lang im verschlossenen Gefäfs im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich im Innern kein Druck. Die Flüssigkeit hatte Krystalle abgeschieden, welche an sich farblos waren, aber an der Luft bald unter Abscheidung von freiem Jod braun wurden, bei Zusatz von Kalilauge trat starker Ammoniakgeruch auf. Als ihre wässerige Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt wurde, entstand ein hellgelber mikrokrystallinischer Niederschlag, welcher in Aether und Weingeist ganz unlöslich war. Ueber Schwefelsäure getrocknet hinterliefsen 0,1900 g desselben 0,0830 g Platin oder 43,68 pC. Damit war bewiesen, dafs derselbe nur aus *Ammoniumplatinchlorid*, $(NH_4)_2PtCl_6$, bestand, welches 43,86 pC. Metall verlangt. Eine Aethylaminbase ist demnach bei der Reaction nicht entstanden. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit schied auf Zusatz von Aether noch etwas Jodammonium ab. Nach der Filtration wurde sie fractionirt destillirt. Nachdem unterhalb 100° Aether und ein wenig unverändertes Jodäthyl übergegangen waren, stieg das Thermometer schnell über 180° und nun destillirte bis 200° etwa ein Drittel des ursprünglichen Reactionsproducts, dann stieg der Quecksilberfaden rapid auf 270°, langsam bis 310°, während ein pyridinartig riechendes Oel überging. Es blieb eine kleine Menge nichtflüchtiger Schmiere zurück.

Die Fraction 180 bis 200° destillirte bei wiederholter Rectification fast vollkommen zwischen 190 und 195°. Das hier angesammelte farblose Oel roch durchaus wie Aethylacetessigester, enthielt weder Jod noch Stickstoff und gab mit

Eisenchlorid Blaufärbung. Die Analyse zeigte in der That, dafs *Aethylacetessigester* vorlag.

0,2130 g Substanz gaben 0,4720 CO_2 und 0,1710 H_2O.

	Berechnet für Aethylacetessigester	Gefunden
C	60,76	60,43
H	8,86	8,92.

Das hochsiedende pyridinartig riechende Oel konnte, obgleich es hauptsächlich um 290° herum destillirte, auf diesem Weg in Folge steter theilweiser Zersetzung nicht analysenrein erhalten werden. Es enthielt Stickstoff, gab aber beim Kochen mit Aetzkali kein Ammoniak, löste sich in wässeriger Salzsäure und gab dann mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches in Wasser und Alkohol löslich war, aus letzterem aber durch Aether als ein bald erstarrendes Oel niedergeschlagen wurde. Als die Lösung in absolutem Alkohol bis zu starker Trübung mit Aether versetzt wurde, schieden sich gelbrothe Kryställchen ab, welche im Vacuum getrocknet und mit vorgelegter Silberspirale verbrannt wurden.

0,0900 g Substanz gaben 0,0970 CO_2 und 0,0330 H_2O.

0,2600 g „ hinterliefsen beim Glühen 0,0750 Pt.

Läfst sich aus diesen Zahlen (wegen Mangels an Material konnte ich die Analyse nicht wiederholen) auch keine definitive Formel ableiten, so ist es doch nach dem ganzen Verhalten des hochsiedenden Oels und des Platinchloriddoppelsalzes nicht fraglich, dafs hier ein sauerstoffhaltiger Pyridinkörper vorliegt. Am ehesten lassen sich die aus vorstehenden Analysenergebnissen berechneten Procentzahlen (C = 29,39; H = 4,07 und Pt = 28,84) mit der Formel des Platindoppelsalzes eines Aethyloxylutidins $(C_9H_{13}NO, HCl)_2PtCl_4$ vereinigen, welches 30,36 pC. C, 3,93 pC. H und 27,34 pC. Pt verlangt, und welches sich, angesichts der Bildung von Hydroxylutidincarbonsäureester aus dem Amidkörper allein, auch wohl von letzterem bei der Jodäthyleinwirkung ableiten läfst. Die Ent-

stehung eines derartigen Condensationsproducts würde dann auch die Quelle zur Bildung von Wasser abgeben können, ohne welches die theilweise Umsetzung der Ingredienzien in Jodammonium und Aethylacetessigester nicht denkbar ist :

$$C_6H_{11}NO_2 + JC_2H_5 + H_2O = NH_4J + C_6H_9(C_2H_5)O_3.$$

Einwirkung von Brom auf „Acetparamidoacetessigester.“

Der „Paramidoacetessigester“ wird durch Brom heftig angegriffen und unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Ich wählte deshalb, um die Bromwirkung zu studiren, das oben beschriebene Product der Umsetzung mit Essigsäureanhydrid, welches sich durch eine gewisse Beständigkeit auszeichnet.

Wird zu einer Lösung des Acetoamids mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom gefügt, so verschwindet die Farbe des letzteren auch bei Abkühlung mittelst Eis und Kochsalz sofort, ohne dafs Bromwasserstoff austritt. Erst wenn mehr als zwei Bromatome zu einem Molecul des Amids kommen, erhält sich die Gelbfärbung eine Zeit lang.

Ich suchte nun das augenscheinlich entstehende Bromadditionsproduct zu isoliren. 4,8 g der Acetoverbindung in 100 g Schwefelkohlenstoff gelöst wurden allmählich mit 4,0 g Brom in 100 g CS_2 — beide vorher und während der Einwirkung auf —18° abgekühlt — versetzt. Als die homogene Flüssigkeit aus der Kältemischung herausgenommen wurde und allmählich die Temperatur der Luft annahm, fing sie an, Bromwasserstoff zu entwickeln und trübte sich bald unter Abscheidung eines schmierigen Oels. Von letzterem wurde die Flüssigkeit möglichst schnell abgegossen und in der Kälte in einem mit Paraffinstücken gefüllten Vacuumexsiccator verdunstet. Es hinterblieben dabei farblose, in eine ölige Flüssigkeit eingebettete Krystalle vom Schmelzpunkt 138 bis 140°. Dieselben wurden rasch zwischen Fliefspapier möglichst voll-

kommen abgeprefst und zu einer Brombestimmung verwendet. Da sie von Wasser, wahrscheinlich unter sofortiger Veränderung, gelöst werden, so wurde die Zersetzung mit Natriumamalgam in starkem Ueberschufs vorgenommen; die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat ausgefällt.

0,1755 g gaben 0,1900 AgBr, entsprechend 46,07 pC. Brom.

Obgleich die gefundene Menge nicht ganz die einem Bromadditionsproduct $C_8H_{15}Br_2NO_3$ entsprechende (48,34 pC.) erreicht, so kommt sie derselben doch so nahe und übersteigt den Halogengehalt eines Bromsubstitutionsproducts $C_8H_{12}BrNO_3$ (32,00 pC.) so beträchtlich, dafs die ausgeführte Bestimmung entschieden für das Vorhandensein des Additionsproducts spricht, um so mehr, wenn man die aufserordentlich leichte Zersetzbarkeit des Körpers mit in Anschlag bringt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur giebt derselbe, namentlich bei Zutritt von Feuchtigkeit, Bromwasserstoff ab und wird daher schwer in reinerem Zustand zu erhalten und zur Analyse zu bringen sein.

Setzt man Brom zur ätherischen Lösung des Amids selbst, so scheidet sich Bromammonium ab und der Aether enthält ein Oel von stechendem Geruch, welches wahrscheinlich gebromter Acetessigester ist.

Ich will zum Schlusse noch kurz erwähnen, dafs auch *Acetessigsäureisamylester* *) durch Ammoniak in ein dem „Paramidacetessigester" ganz analoges Product unter Wasserabscheidung verwandelt wird. Dasselbe siedet im Vacuum zwischen 190 und 195° und erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch. Ich gewann bei einem Versuch nur so viel, dafs ich aufser der Analyse nur einige Reactionen machen konnte, auf vollkommene Reinigung aber verzichten mufste.

---

*) M. Conrad, diese Annalen 186, 228.

Gleichwohl ergiebt die Analyse sehr nahezu die Zusammensetzung des nach der Gleichung:

$$C_9H_{16}O_3 + NH_3 = H_2O + C_9H_{17}NO_2$$

entstehenden *Paramidoacetessigsäureisamylesters.*

I. 0,3150 g Substanz gaben 0,7229 CO_2 und 0,2900 H_2O.
II. 0,1470 g „ „ 0,3380 „ „ 0,1355 „
III. 0,2030 g „ „ 15,3 cbcm N_2 bei 21° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{17}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C	63,15	62,52	62,71	—
H	9,94	10,23	10,24	—
N	8,18	—	—	8,48.

Schlufswort.

Durch die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen ist zwar eine Reihe von interessanten Umsetzungen des „Paramidoacetessigesters“ aufgefunden worden, durchschlagende Gründe für die eine oder andere Ansicht über seine Constitution aber konnten nicht beigebracht werden.

Sieht man von der sehr unwahrscheinlichen Formel ab, welche Duisberg aus seiner so zahlreichen Thatsachen durchaus widersprechenden Formel für den Acetessigester ableitet, nämlich:

Acetessigester	Paramidoacetessigester		
CH_2	CH_2		$CH.NH_2$
‖	‖		‖
$C.OH$	$C.NH_2$	oder	$C.H$
|	|		|
CH_2	CH_2		CH_2
|	|		|
$CO.O.C_2H_5$	$CO.O.C_2H_5$		$CO.O.C_2H_5$

und bleibt bei der zuerst von Frankland vertretenen und durch die zahlreichen Arbeiten von Wislicenus, seinen Schülern und Anderen viel besser begründeten Anschauung über die Constitution des Acetessigesters stehen, so ergeben sich für den „Paramidoacetessigester“ zwei Bildungsgleichungen.

Er ist nämlich, wie schon eingangs erwähnt, entweder *β-Amido-α-Crotonsäureester* :

$$CH_3-C(NH_2)=CH-COOC_2H_5,$$

seine Bildung ist dann analog den Uebergängen der β-Oxybuttersäure und α-Alkyl-β-Oxybuttersäuren in die α-Crotonsäure oder α-Alkyl-α-Crotonsäuren, oder er ist *β-Imidobuttersäureester* und durch directen Eintritt von NH für O entstanden :

$$CH_3-C(NH)-CH_2-COOC_2H_5.$$

Beide Formeln sind an sich gleich gut geeignet, um die leichte Ueberführbarkeit in Acetessigester und dessen gewöhnliche Derivate bei der Einwirkung von wässerigen Alkalien, Säuren und Metallsalzen, sowie von nascentem Wasserstoff und Salpetrigsäureanhydrid auszudrücken, beide lassen die Entstehung eines Acetoderivats durch Essigsäureanhydrid, sowie die Condensation zu Pyridinabkömmlingen gleich verständlich erscheinen. So z. B. kann die Bildung des *Hydroxylutidincarbonsäureesters* gleich gut wie durch das oben S. 314 gegebene Symbol :

```
             CH3                                          CH3
             |                                             |
             C-NH2                  NH3                    C
           //                                          //    \
       HC        HC-CO.OC2H5                         HC        C.CO.OC2H5
       |         ||              =             +     |         ||
  C2H5OOC        C-CH3              C2H5OH       HO-C          C-CH3
                /                                     \\     /
           H2N                                           N
```

durch das Folgende erklärt werden :

```
                CH3                                         CH3
                |                                            |
                C=NH                 NH3                     C
              /                                            /   \\
          H2C        H2C-CO.OC2H5                        HC      C-CO.OC2H5
          |          |               =             +     ||      |
  C2H5.O.OC          C-CH3               C2H5OH         HOC      C-CH3
                   //                                      \    //
                HN                                            N
```

Dagegen scheint der Nachweis, dafs der „Paramidoacetessigester in der Kälte zwei Bromatome addirt, zunächst für die β-Amidocrotonsäureesterformel zu stimmen. Es ist das aber eben auch nur ein Scheingrund, da sich der Acetessig-

ester gegen Brom gauz ebenso verhält und auch das Aceton bekanntlich in der Kälte das sehr unbeständige Acetondibromür liefert, welches bei geringer Temperaturerhöhung schon in Bromwasserstoff und Bromaceton zerfällt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\langle^{OBr}_{Br} \\ | \\ CH_3 \end{array} = HBr + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2Br. \end{array}$$

Das kaum beständigere Bromadditionsproduct des „Paramidoacetessigesters“ könnte daher sehr wohl

$$\text{anstatt} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\langle^{NH_2}_{Br} \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{array} \quad \text{vielmehr} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CBr\text{-}NHBr \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{array} \quad \text{sein.}$$

Die Frage nach der Constitution des „Paramidoacetessigesters“ wird überhaupt auf dem Wege der Untersuchung seiner Umsetzungsproducte kaum zu entscheiden sein, sondern sich nur durch das Studium der Einwirkung des Ammoniaks auf Alkyl- und Dialkylacetessigester und der Alkylaminbasen auf den Acetessigester selbst beantworten lassen. Versuche in dieser Richtung sind im hiesigen Universitätslaboratorium im Gange.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Strafsburg.

I. Ueber Lactone und Lactonsäuren;

von *Rudolph Fittig.*

Die im Folgenden mitgetheilten Arbeiten sind im weiteren Verfolg des Gedankenganges ausgeführt worden, den ich im

sechsten Theil der Untersuchungen über die ungesättigten Säuren *) entwickelt habe.

Die physikalischen sowohl wie die chemischen Eigenschaften aller γ-Lactone, welche ich im Verein mit meinen Schülern bisher dargestellt hatte, waren so aufserordentlich ähnlich, dafs ich **) diese ganze Körpergruppe mit wenig Worten charakterisiren konnte; allein mit dieser allgemeinen Charakteristik harmonirten nicht ganz die Angaben, welche Saytzeff über das von ihm entdeckte, aber lange Zeit für Bernsteinsäurealdehyd gehaltene, einfachst constituirte Lacton, das Butyrolacton, gemacht hat und die späteren Arbeiten von Sonne ***) und Frühling †) über die γ-Oxybuttersäure waren geeignet, die Zweifel zu erhöhen, ob zwischen dieser Säure und dem Butyrolacton wirklich die einfachen Beziehungen bestehen, die wir bei den übrigen Körpern dieser Gruppe durchgehends beobachtet haben. Nach allen diesen Chemikern ist die γ-Oxybuttersäure eine leicht isolirbare und ganz beständige Verbindung, die nach Saytzeff ††) sogar mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und erst bei fractionirter Destillation in das Lacton und Wasser zerfällt, ja Sonne hat sogar einen bei 255 bis 310° überdestillirenden braunen Körper für γ-Oxybuttersäure gehalten und einen Uebergang dieser Verbindung in ein neutrales Lacton gar nicht beobachtet. Zur Gewinnung dieser sogenannten γ-Oxybuttersäure hatte Sonne einen neuen Weg eingeschlagen. Er liefs Aethylenchlorhydrin auf Natriumacetessigäther einwirken und zersetzte das Reactionsproduct durch Kochen mit concentrirtem Barytwasser. Da

---

*) Diese Annalen **216**, 27.

) Daselbst **208, 111.

***) Dissertation, Würzburg 1881.

†) Wiener Monatshefte **3**, 696.

††) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **25**, 66.

er indefs auf diese Weise kein Lacton und man darf wohl, ohne ihm Unrecht zu thun, sagen, überhaupt keinen reinen Körper erhalten hatte, so war es noch fraglich, ob diese Methode überhaupt zur Gewinnung des Butyrolactons und analoger Lactone geeignet sei. Die Arbeit des Herrn Chanlaroff giebt darauf eine bestimmte Antwort, sie zeigt, dafs dies in der That der Fall ist, wenn gewisse Versuchsbedingungen inne gehalten werden und sie verbreitet zugleich Klarheit über die Beziehungen zwischen dem Butyrolacton und der γ-Oxybuttersäure.

Die von Chanlaroff gewonnenen Resultate veranlafsten mich dann, auch das Verhalten anderer Lactone gegen siedendes Wasser, gegen Säuren, Ammoniak, Natriumäthylat und andere Reagentien genauer als bisher zu untersuchen. Von diesen Arbeiten, welche noch fortgesetzt werden, theile ich einstweilen nur eine kurze Notiz über das Verhalten der Lactone gegen siedendes Wasser mit und behalte mir vor, demnächst, sobald die gesammelten Resultate mehr als im Augenblick abgerundet sind, weitere Mittheilungen folgen zu lassen.

Von den Deltalactonen ist bis jetzt nur das von Wolff*) entdeckte δ-Lacton der normalen Capronsäure genauer bekannt, denn ob die von Hantzsch**) beschriebenen Körper wirklich, wie er annimmt, Deltalactone sind, dürfte wohl noch entscheidender, als es geschehen ist, dargethan werden müssen. Die Arbeit des Herrn Hochstetter zeigt nun, dafs das eigenthümliche, beim δ-Caprolacton beobachtete Verhalten sich bei dem sogenannten Melilotsäureanhydrid wiederfindet, dafs also der Eintritt des Sauerstoffatoms des Lactonringes in das Benzol keine wesentlichen Verschiedenheiten im allgemeinen

---

*) Diese Annalen **216**, 127.

) Daselbst **222, 1.

chemischen Verhalten verursacht. Um so unverständlicher bleibt danach das ganz abweichende Verhalten des Cumarins, zumal da der von Hochstetter beobachtete glatte Uebergang des Melilotsäureanhydrids in Cumarin und andererseits die Beobachtung von Dr. Ebert, dafs die Orthocumarsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Cumarin und Wasser gespalten werden kann, kaum einen Zweifel läfst, dafs das Cumarin als das δ-Lacton der Orthocumarsäure aufzufassen sei.

An die Untersuchung der Lactone schliefse ich dann mehrere Arbeiten über Lactonsäuren an. Durch die von Herrn Frost beobachtete glatte Spaltung der Terebinsäure in Bernsteinsäure und Aceton wird die Constitution dieser Säure, wie sie sich mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit aus unseren früheren Arbeiten ergab, wohl endgültig festgestellt. Die genauere Untersuchung von Wreden's sogenanntem Oxycamphersäureanhydrid, welche Herr Woringer ausgeführt hat, zeigt die Richtigkeit der von mir schon vor 10 Jahren *) ausgesprochenen Ansicht, dafs diese Verbindung nicht, wie ihr Entdecker annahm, eine Hydroxylverbindung des Camphersäureanhydrids, sondern eine der Terebinsäure analoge Lactonsäure ist.

Die Arbeit des Herrn Röder endlich zeigt einen neuen Weg, um zu den mit der Terebinsäure homologen Lactonsäuren zu gelangen.

I. Ueber das Butyrolacton und das α-Aethylbutyrolacton;

von *Moehsin Beg Chanlaroff.*

1) *Butyrolacton.*

Zur Gewinnung des Lactons wurde im Allgemeinen der von Sonne eingeschlagene Weg befolgt. Durch Einwirkung

*) Diese Annalen **172**, 151.

von Aethylenchlorhydrin auf Natriumacetessigäther wurde zunächst der Oxäthylacetessigäther bereitet :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2-OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH-CH_2-CH_2-OH \\ | \\ CO-O-C_3H_5 \end{array} + NaCl.$$

Für die Gewinnung gröfserer Mengen von Aethylenchlorhydrin erwies sich die Methode von Carius als die geeignetste. 100 g Aethylenalkohol wurden mit 250 g Halbchlorschwefel in einem Kolben am Rückflufskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwickelung erhitzt. Nach der Vollendung der Reaction, welche drei bis vier Tage andauerte, wurde der Kolbeninhalt mit Aether verdünnt, vom Schwefel abgegossen, eine kurze Zeit mit feuchtem kohlensauren Kalium geschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand für sich rectificirt.

Das auf diese Weise dargestellte Chlorhydrin ging gröfstentheils bei 128° über, während ein geringer Theil von 129 bis 131° destillirte. Es wurde das bei 128 bis 131° übergegangene Product in Arbeit genommen. Die Ausbeute an diesem war sehr gut; aus 280 g Aethylenalkohol habe ich 260 g reines Aethylenchlorhydrin gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 72,8 pC. der theoretischen.

Zur Bereitung des Oxäthylacetessigäthers habe ich die Methode von Conrad und Limpach*) zur Darstellung substituirter Acetessigester angewandt. Es wurden je 14,2 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol gelöst und 80,7 g Acetessigester hinzugefügt, gleich nachher wurden 50 g Aethylen-

---

*) Diese Annalen **192**, 153.

chlorhydrin zugesetzt. Die Reaction tritt schon unter Erwärmung in der Kälte ein. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Chlornatrium, dessen Menge sich aber sehr langsam vermehrt. Um rascher zum Ziele zu kommen, unterstützt man die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbad; dieselbe ist dann in 20 bis 22 Stunden vollendet. Nachdem nun der Alkohol vom gebildeten Ester abdestillirt ist, wird der letztere mit absolutem Aether verdünnt und vom Chlornatrium abfiltrirt. Alsdann bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine braune, nach Acetessigester riechende Flüssigkeit zurück. Diese zersetzt sich bei der Destillation gegen 220°. In Folge davon war eine Reindarstellung des Esters nicht möglich und bin ich sofort zur Zersetzung desselben übergegangen. Diese wurde zuerst mit Kalilauge in wässeriger und alkoholischer Lösung vorgenommen. Ich habe aber gefunden, dafs die Ausbeute dabei sehr schlecht ist und schmierige, die Untersuchung erschwerende Zersetzungsproducte sich bilden.

Ich versuchte darauf die Verseifung mit Salzsäure vom Verhältnifs 1 : 4; 1 : 2; 1 : 1 vorzunehmen, aber es zeigte sich, dafs sich dabei stets viel Kohlensäure entwickelte und die Spaltung vorwiegend in anderer Weise stattfand, weshalb die Ausbeute an Lacton sehr schlecht war. Die beste Ausbeute erhielt ich beim Verseifen mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat.

Etwa die $1\frac{1}{2}$ fache Menge des zur Verseifung theoretisch erforderlichen Barythydrats wurde in einem Kolben mit Rückflufskühler in möglichst wenig Wasser gelöst und der Oxäthylacetessigester mittelst eines Tropftrichters nach und nach zu der siedenden Lösung zugegeben. Nachdem der ganze Ester zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit noch eine Stunde im Sieden erhalten, nachher in eine Schale gebracht und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers noch 2 bis 3 Stunden

gekocht, um das bei der Verseifung etwa gebildete Keton zu verjagen.

Nachdem darauf das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft war, wurde dasselbe zur Entfernung anderer Zersetzungsproducte so lange mit Aether ausgeschüttelt, als noch etwas in diesen überging, dann durch Erwärmen der zurückgebliebene Aether aus der Lösung entfernt, das Baryum mit Schwefelsäure möglichst genau ausgefällt, das schwefelsaure Baryum abfiltrirt und das Filtrat sofort oftmals mit Aether ausgeschüttelt. Nachher wird $^3/_4$ der Flüssigkeit abdestillirt und der Rückstand wieder mit Aether ausgeschüttelt, das Destillat für sich ebenfalls durch Abdestilliren auf $^1/_4$ eingeengt und mit Aether extrahirt u. s. w., bis keine merkliche Quantität von Lacton mehr in den Aether übergeht.

Da das Butyrolacton aufserordentlich leicht in Wasser löslich ist, läfst es sich aus viel Wasser nur sehr schwer mit Aether extrahiren und man mufs in jedem Fall 20 bis 30 Mal mit Aether ausschütteln, um eine befriedigende Ausbeute zu erhalten.

Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, stark nach Essigsäure riechende Product wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst Wasser und Essigsäure übergingen, dann folgte ein geringer Theil zwischen 150 und 190°, während von 190 bis 220° der gröfste Theil des Productes überging, unter Hinterlassung einer dicken, bräunlich gefärbten, stark sauer reagirenden Flüssigkeit, deren gröfster Theil von 220 bis 300° destillirte *). Durch wiederholtes

---

*) Diese Nebenproducte bilden einen braunen, schwerflüssigen, stark sauer reagirenden Syrup. Sie wurden mit Barythydrat 3 bis 4 Stunden gekocht, das überschüssige Baryum durch Ein-

Fractioniren der von 150 bis 190° und von 190 bis 220° übergegangenen Antheile gelang es, den gröfsten Theil derselben als farblose, von 200 bis 205° siedende, sauer reagirende Flüssigkeit zu gewinnen. Dieselbe wurde mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbad wurde das Lacton mit geglühtem kohlensauren Kalium sorgfältig getrocknet und rectificirt. Unter Hinterlassung eines unerheblichen Rückstandes ging fast die ganze Menge der Flüssigkeit von 201 bis 203° über. Eine Verbrennung der so erhaltenen neutral reagirenden Flüssigkeit ergab folgendes Resultat.

0,2105 g gaben 0,4245 CO_2 und 0,1340 H_2O.

---

leiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Es blieb ein braungefärbter Syrup zurück, welcher bei weiterem Erhitzen zu einer gummiartigen Masse erstarrte, aber selbst nach monatelangem Stehen im Vacuum nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Er war hygroskopisch und in absolutem Alkohol unlöslich.

Eine Baryumbestimmung der bei 120° getrockneten Masse gab folgende Zahlen:

0,2790 g Substanz gaben 0,1760 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_4H_7O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	39,94	37,1.

Der Baryumbestimmung und den sonstigen Eigenschaften nach ist dieser braune Syrup von dem Lacton und der γ-Oxybuttersäure durchaus verschieden.

S o n n e erhitzte das Product, welches er aus seinem Ester durch Kochen mit Barythydrat, Zersetzen des gebildeten Salzes mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether erhalten hatte, auf dem Wasserbad, um es von Aether, Wasser und Essigsäure zu befreien. Da die γ-Oxybuttersäure dabei in Wasser und das Lacton zerfällt und das Lacton für sich und ebenso mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so hat S o n n e durch Erhitzen seines Products das Lacton fast gänzlich verloren und nur diese braunen hochsiedenden Nebenproducte zurückbehalten.

	Berechnet für $C_4H_6O_2$	Gefunden
C	55,81	55,01
H	6,98	7,08.

Wie man sieht, war das Lacton noch nicht vollkommen rein; deshalb kochte ich dasselbe von Neuem 3 bis 4 Stunden lang mit Barythydrat, entfernte das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbad bis zum Festwerden des Salzes ein. Dann wurde die Masse zu Pulver zerrieben und mit absolutem Alkohol bei Siedehitze digerirt. Das γ-oxybuttersaure Baryum bleibt ungelöst zurück; es wird im Luftbad von Alkohol befreit, in wenig Wasser aufgelöst und das Baryum möglichst genau mit Schwefelsäure gefällt. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums wird die Flüssigkeit eine kurze Zeit am Rückflufskühler gekocht, nach dem Erkalten mit kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wird der Aether entfernt und das Lacton mit geglühtem kohlensauren Kalium getrocknet und rectificirt. Fast die ganze Menge des so erhaltenen Lactons ging bei 202 bis 203° über.

Da das Lacton, wie schon erwähnt, in Wasser aufserordentlich leicht löslich ist und deshalb mit Aether nur schwer extrahirt werden kann, so sind bei diesem Verfahren der Reinigung grofse Verluste unvermeidlich. Eine Analyse des so gereinigten Lactons gab folgendes Resultat:

0,3275 g gaben 0,6680 CO_2 und 0,2090 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6O_2$	Gefunden
C	55,81	55,63
H	6,98	7,09.

Der Siedepunkt und die procentische Zusammensetzung der Verbindung stimmen genau mit dem Saytzeff'schen Butyrolacton überein.

Der Oxäthylacetessigester spaltet sich demnach beim Kochen mit Barytwasser nach der Gleichung :

$$\begin{array}{l} CH_3CO\text{-}\underset{|}{\overset{CH_2\text{-}CH_2OH}{\overset{|}{C}H}}\text{-}COOC_2H_5 \\ CH_3CO\text{-}\overset{|}{\underset{CH_2\text{-}CH_2OH}{\underset{|}{C}H}}\text{-}COOC_2H_5 \end{array} + 2Ba(OH)_2 = \begin{array}{l} CH_2\text{-}CH_2OH \\ | \\ CH_2\text{-}COO \\ CH_2\text{-}COO \\ | \\ CH_2\text{-}CH_2OH \end{array}\!\!>Ba + \begin{array}{l} CH_3COO \\ CH_3COO \end{array}\!\!>Ba + \begin{array}{l} C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \end{array}$$

und die aus dem Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure freigemachte γ-Oxybuttersäure zerfällt beim Erhitzen vollständig in Lacton und Wasser :

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CH_2OH \\ | \\ CH_2\text{-}COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\text{-}CH_2\diagdown \\ | \\ CH_2\text{-}CO\diagup \end{array}\!\!O + H_2O.$$

Das Butyrolacton ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von vollkommen neutraler Reaction, welche bei 202 bis 203° siedet, bei — 17° nicht fest wird und den charakteristischen Lactongeruch besitzt. Es ist ebenso wie das Valerolacton mit Wasser in jedem Verhältnifs mischbar und scheidet sich aus der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Kalium als Oelschicht ab. In dieser Beziehung verhält es sich wie alle bis jetzt bekannten Lactone.

Dasselbe ist, wie alle bis jetzt bekannten Lactone, mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt langsam beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit kohlensauren Salzen, rascher beim Kochen mit Barythydrat die Salze der γ-Oxybuttersäure.

Die reine γ-Oxybuttersäure läfst sich aus ihrem Baryumsalz durch unvollständiges Zersetzen desselben mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether darstellen. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei — 17° nicht fest wird und sich klar in Wasser auflöst. Bei niedriger Temperatur ist sie beständig, aber bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt sie langsam, beim Erwärmen rascher in Lacton und Wasser. Eine Portion der auf obige Weise erhaltenen Säure zerfiel schon beim Ver-

dunsten des Aethers auf dem Wasserbad grofsentheils in das Lacton, denn nach dem Verdunsten des Aethers und Auflösen des stark sauer reagirenden Rückstandes in Wasser konnte man, beim Sättigen der Lösung mit kohlensaurem Kalium unter Abkühlung, eine grofse Menge Lacton abscheiden, während keine Abscheidung eines Oels stattfand, wenn der Aether nicht in der Wärme, sondern bei gewöhnlicher Temperatur durch Ueberleiten eines Luftstroms verdunstet wurde. Bei der Destillation zerfällt sie vollständig in Lacton und Wasser.

Die γ-Oxybuttersäure ist wie alle Oxysäuren eine starke Säure. Mit Basen, ebenso mit allen Carbonaten giebt sie leicht Salze.

Da die Salze dieser Säure von Saytzeff eingehend untersucht wurden, so habe ich nur das Baryumsalz näher studirt.

γ-Oxybuttersaures Baryum. — Das Lacton wurde mit Barythydrat im Ueberschufs 3 bis 4 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Nachdem das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure entfernt war, wurde das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Dieser Syrup wird selbst bei monatelangem Stehen unter dem Exsiccator nicht krystallinisch, sondern er liefert eine farblose harte gummiartige Masse. Dieselbe ist hygroskopisch und in absolutem Alkohol unlöslich. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Baryumsalzes auf dem Wasserbad scheidet sich immer kohlensaures Baryum in kleiner Menge ab, was auf eine geringe Zersetzung des Baryumsalzes in seiner wässerigen Lösung hindeutet. Das trockene Salz dagegen ist vollkommen beständig und erleidet auch bei stundenlangem Erhitzen im Luftbad auf 120° keine Zersetzung.

Um das Baryumsalz rein und frei von kohlensaurem Baryum

zu erhalten, ist es nöthig die möglichst concentrirte Lösung desselben zu filtriren und schnell unter stetem Umrühren auf dem Wasserbad bis zum Festwerden einzudampfen. Dann scheiden sich nur Spuren von kohlensaurem Baryum ab und das Salz ist fast trocken, so dafs es im Luftbad schon nach kurzer Zeit constantes Gewicht annimmt.

Eine Baryumbestimmung gab folgende Zahlen :

0,2055 g bei 120° getrocknet gaben 0,1400 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_4H_7O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	39,94	40,06.

Verhalten des Butyrolactons gegen Wasser.

Das Lacton wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt; nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zeigte die Flüssigkeit noch keine saure Reaction, wohl aber nach mehreren Tagen. Beim Kochen des Lactons mit Wasser tritt schon nach 1 bis 2 Stunden saure Reaction ein. Wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so erfolgt die Säurebildung bis zu einem bestimmten Grad, über welchen hinaus auch bei anhaltendem Kochen kein Lacton mehr in Säure überzuführen ist. Die Säurebildung geht erst wieder weiter vor sich, wenn man die entstandene Säure mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, das Lacton mit Aether ausschüttelt und von Neuem mit Wasser kocht.

Um über den ganzen Gang der Säurebildung und über die entstandene Menge derselben näheren Aufschlufs zu erhalten, wurde folgender Versuch angestellt :

0,95 g Lacton wurden in 100 cbcm Wasser gelöst (bei dieser Verdünnung liefs sich das Lacton noch durch Sättigen mit kohlensaurem Kalium unter Abkühlung in deutlich erkennbaren Oeltröpfchen abscheiden, während dies nach zweistündigem Kochen nicht mehr möglich war) und am Rück-

flufskühler gekocht. In bestimmten Intervallen wurden je 5 cbcm der Lösung entnommen und darin die gebildete Säure durch Titriren mit Natronlauge bestimmt.

10 cbcm Natronlauge entsprachen 2,2 cbcm Oxalsäurelösung (12,8 g $C_2H_2O_4 + 2 H_2O$ zu 1000 cbcm Wasser, d. i. = $^1/_5$ Normallösung).

I. Nach 2 Stunden : 5 cbcm Lösung erforderten 1 cbcm Natronlauge. Es waren also 0,076 g = 8,0 pC. des angewandten Lactons in Säure verwandelt.

II. Nach 5 Stunden : 5 cbcm Lösung erforderten 1,7 cbcm NaOH, entsprechend 0,129 g = 13,6 pC. Lacton.

III. Nach 7 Stunden : 5 cbcm Lösung erforderten 2,1 cbcm NaOH, entsprechend 0,159 g = 16,8 pC. Lacton.

IV. Nach 8 Stunden : 5 cbcm erforderten 2,3 cbcm NaOH, entsprechend 0,174 g = 18,4 pC. Lacton.

V. Nach 10 Stunden : 5 cbcm erforderten 2,5 cbcm NaOH, entsprechend 0,190 g = 20,0 pC. Lacton.

VI. Nach 12 Stunden : 5 cbcm erforderten 2,6 cbcm NaOH, entsprechend 0,198 g = 20,8 pC. Lacton.

VII. Nach 14 Stunden : 5 cbcm erforderten 2,6 cbcm NaOH, entsprechend 0,198 g = 20,8 pC. Lacton.

Das Butyrolacton verhält sich also gegen Wasser dem δ-Caprolacton sehr ähnlich. Es geht beim Kochen seiner wässerigen Lösung unter Wasseraufnahme in γ-Oxybuttersäure über, da diese aber beim Kochen ihrer Lösung sich wieder in Lacton und Wasser spaltet, so mufs, wie bei allen Dissociationen, sich ein Gleichgewichtszustand herstellen. Dieser ist unter den obigen Versuchsbedingungen, wie man sieht, erreicht, sobald $^1/_5$ des vorhandenen Lactons in Säure umgewandelt ist.

2) *α-Aethylbutyrolacton.*

Dieses Lacton wurde in ähnlicher Weise, wie das Butyrolacton, durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Natriumäthylacetessigester dargestellt. Dabei kam es zunächst vor Allem darauf an, ganz reinen Aethylacetessigester zu bereiten,

weil bei einer Verunreinigung desselben mit Acetessigester gleichzeitig Butyrolacton gebildet werden mufste und eine Trennung dieses vom Aethylbutyrolacton voraussichtlich kaum möglich sein würde.

Bei der Darstellung des Aethylacetessigesters habe ich mich an die Angaben von Conrad und Limpach*) gehalten. Die Reaction verläuft jedoch nicht so schnell wie danach anzunehmen ist, sondern ist erst nach 16stündigem Erwärmen beendigt und die Ausbeute ist eine bedeutend geringere. Aus 130 g Acetessigester habe ich 115 g von bei 190 bis 198° übergehendem Aethylacetessigester gewonnen. Derselbe wurde zum zweiten Male nach Miller**) mit schwefelsaurem Natrium getrocknet und rectificirt. Es wurden 100 g von bei 195 bis 198° siedendem Aethylacetessigester gewonnen, welcher zur Darstellung des Lactons benutzt wurde.

Um den Oxäthyl-Aethylacetessigester zu erhalten, wurden in kleinen Portionen je 5,8 g Natrium in 70,0 g absoluten Alkohols aufgelöst, 40,0 g Aethylacetessigester und darauf sofort 20,4 g Aethylenchlorhydrin zugesetzt. Die erste Abscheidung von Chlornatrium geht in der Kälte fast momentan vor sich, indem die Flüssigkeit sich erwärmt; jedoch vermehrt sich dessen Menge nur langsam und die Reaction mufs durch Erhitzen auf dem Wasserbad unterstützt werden; auch dann geht sie nur langsam vor sich und ist erst in 25 bis 30 Stunden vollendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit zurück. Diese wurde mit absolutem Aether versetzt und vom Chlornatrium abfiltrirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde eine kleine Menge des Esters der Destillation unterworfen, da hierbei aber Zer-

---

*) Diese Annalen **192**, 153.

) Daselbst **200, 281.

setzung eintrat, wurde der rohe Ester ohne weitere Reinigung direct weiter verarbeitet und dabei dasselbe Verfahren angewendet, wie beim Oxäthylacetessigester. Die $1^1/_2$ fache Menge des zur Verseifung des Esters erforderlichen Barythydrats wurde in wenig Wasser gelöst und in einen Kolben gebracht, durch dessen Hals aufser dem Kühlerrohr noch ein Tropftrichter führte. Der Ester wurde in die siedende Lösung des Barythydrats getropft. Die Verseifung ging ziemlich schnell vor sich. Es schied sich jedoch viel kohlensaures Baryum ab, so dafs der Kolbeninhalt breiartig und das weitere Kochen unmöglich wurde. Nachdem die ganze Menge Ester zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat noch 2 bis 3 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Nachher wurde die Flüssigkeit in eine offene Schale gebracht und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers noch einige Stunden über freiem Feuer gekocht, um das bei der Reaction etwa entstandene Keton zu entfernen. Dann wurde das Baryum durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Das Gemenge der Baryumsalze wurde in wenig Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure zersetzt und dann die Flüssigkeit vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt. Das Filtrat geht dabei trübe durch, doch rührt die Trübung nicht von schwefelsaurem Baryum, sondern von dem schwer in Wasser löslichen α-Aethylbutyrolacton her. Man sieht sogar, wenn nicht zu viel Wasser genommen war, grofse Oeltropfen vom Lacton an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen. Nach dem Auswaschen des Rückstandes mit Wasser wird das Filtrat mit Aether extrahirt. In Folge der Schwerlöslichkeit des Lactons genügt ein 6 maliges Ausschütteln mit Aether, um fast die gesammte Menge des Lactons zu erhalten. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde einer fractionirten

Destillation unterworfen; es gingen bis 110° etwas Aether, Wasser und Essigsäure, von 110 bis 130° Essigsäure, von 130 bis 170° Essigsäure und etwas Buttersäure über; von 170 bis 210° destillirte eine geringe Menge, dagegen von 210 bis 220° der gröfste Theil des Products; es blieb ein unerheblicher brauner Rückstand. Durch wiederholtes Fractioniren der Antheile von 170 bis 210° und von 210 bis 220° gelang es, den gröfsten Theil als eine von 214 bis 218° siedende, schwach sauer reagirende Flüssigkeit zu gewinnen. Sie wurde mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Aethers wurde mit geglühtem kohlensaurem Kalium getrocknet und rectificirt. Es ging zuerst etwas Aether über, dann stieg der Siedepunkt bis 214°; von 214 bis 215° gingen einige Tropfen, dagegen bei 215° der gröfste Theil und von 215 bis 216° unter Hinterlassung eines unbedeutenden Rückstands ein geringer Theil der Flüssigkeit über.

Das so erhaltene Lacton war nicht ganz rein, denn es löste sich in Wasser nicht vollkommen klar auf, sondern es blieb eine geringe Trübung, was das Vorhandensein irgend einer fremden Substanz vermuthen liefs. Um das Lacton ganz rein zu erhalten, wurde es 3 bis 4 Stunden mit überschüssigem Barythydrat gekocht, dann das Baryum durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Darauf wurde das Baryumsalz gepulvert und mit heifsem absolutem Alkohol, in welchem es, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt war, schwer löslich ist, digerirt, das Salz auf ein Filter gebracht und lange Zeit mit kaltem absolutem Alkohol nachgewaschen. Um es vom Alkohol vollständig zu befreien, wurde es im Luftbad bei 100° getrocknet. Dann wurde das Baryumsalz in wenig Wasser gelöst, das Baryum wieder mit Schwefel-

säure gefällt und nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums das Filtrat eine kurze Zeit am Rückflufskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand mit geglühtem kohlensaurem Kalium getrocknet und rectificirt.

Es ging fast die ganze Menge der Flüssigkeit ohne Hinterlassung irgend eines Rückstands constant bei 215° über.

Die Analyse ergab die von der Formel des Aethylbutyrolactons $C_6H_{16}O_2$ verlangten Zahlen.

0,2470 g gaben 0,5710 CO_2 und 0,1960 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C	63,16	63,05
H	8,77	8,83.

Dem Aethylbutyrolacton kommt die Formel :

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\; CO \text{———} O \end{array}$$

zu, denn es bildet sich aus dem Aethylacetessigester durch folgende Processe :

$$\begin{array}{c} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{c} Na \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \begin{array}{c} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaCl,$$

$$2\left[\begin{array}{c} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ COOC_2H_5 \end{array}\right] + 2\,Ba(OH)_2$$

$$= \left[\begin{array}{c} H \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ COO \end{array}\right]_2 Ba + \begin{array}{c} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{array}\!\!>Ba + 2\,C_2H_5OH.$$

Die α-Aethyl-γ-oxybuttersäure aber zerfällt beim Freiwerden aus ihrem Baryumsalz in das Lacton und Wasser :

$$\begin{array}{c} H \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ COOH \end{array} = \begin{array}{c} H \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{c} CH_2CH_2 \\ CO \end{array}\!\!>O + H_2O.$$

Das Aethylbutyrolacton ist eine farblose, leicht bewegliche und aromatisch riechende Flüssigkeit, die ohne Zersetzung constant bei 215° siedet und vollkommen neutral reagirt. Bei — 17° bleibt dasselbe noch flüssig. Sein specifisches

Gewicht wurde bei 16° = 1,0348 gefunden. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, dagegen löst es sich erst in dem 10 bis 11 fachen Volumen Wasser bei 0° vollkommen klar auf. Beim Eintauchen seiner wässerigen Lösung in warmes Wasser bildet sich sofort eine milchige Trübung, bei 80 bis 90° verschwindet dieselbe und beim Erkalten erscheint sie wieder; bei 0° wird die Flüssigkeit wieder vollkommen klar. Diese Reaction ist so empfindlich, dafs in der klaren wässerigen Lösung des Lactons schon durch die Wärme der Hand die Trübung hervorgebracht wird. Wird mehr Wasser genommen als für die Lösung des Lactons nöthig ist, so tritt die Trübung nur noch schwer ein und bei dem Verhältnifs 1 : 15 ist dieselbe gar nicht mehr hervorzubringen. In dieser Beziehung verhält sich das α-Aethylbutyrolacton gerade so, wie alle bis jetzt bekannten, mit Wasser nicht in jedem Verhältnifs mischbaren Lactone.

Die wässerige Lösung des Lactons ist vollkommen neutral und durch Zusatz von kohlensaurem Kalium wird aus ihr das Lacton als Oel abgeschieden; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt beim Kochen mit kohlensauren Salzen, rascher beim Kochen mit Barythydrat die Salze der α-Aethyl-γ-oxybuttersäure.

Die reine Säure, welche durch unvollständiges Zersetzen ihres Baryumsalzes mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde, ist eine farblose, stark sauer reagirende dicke Flüssigkeit, die bei — 17° nicht fest wird. Dafs sie bei niederer Temperatur beständig ist, zeigt folgender Versuch: Die Säure wurde aus dem Baryumsalz freigemacht, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether durch Ueberleiten eines Luftstroms entfernt. Als der Rückstand dann in kaltem Wasser gelöst und die klare wässerige Lösung unter Abkühlung mit kohlensaurem Kalium gesättigt wurde, schied sich gar kein Lacton als Oelschicht ab. Bei einem analogen Versuche aber,

wo der Aether auf dem Wasserbad verjagt war, schied der Rückstand mit kohlensaurem Kalium sofort das Lacton ab. — Die wässerige Lösung der Säure bleibt, wenn sie am Rückflufskühler gekocht wird, noch stark sauer, werden jedoch vor dem Kochen ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt, so wird beim nachherigen Ausschütteln mit Aether ein fast neutraler Auszug gewonnen, welcher nur Lacton, aber keine Säure mehr enthält.

α-Aethyl-γ-oxybuttersaures Baryum wurde durch Kochen des Lactons mit Barythydrat gewonnen. Das Salz bleibt nach dem Entfernen des überschüssigen Baryums durch Einleiten von Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbad als ein farbloser Syrup zurück, der unter dem Exsiccator zu einer farblosen gummiartigen Masse eintrocknet. Es ist ein wenig hygroskopisch und in absolutem Alkohol schwer löslich. Beim Erkalten der heifs gesättigten alkoholischen Lösung des Salzes scheidet es sich fein krystallinisch aus. Als einige von den Krystallen in die gummiartige Masse gebracht wurden, welche schon eine Woche unter dem Exsiccator gestanden hatte, bedeckte sich nach einiger Zeit die ganze Schale mit wunderschönen resettenförmig gruppirten Krystallen. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbad zersetzt sich das Salz etwas, unter Abscheidung von kohlensaurem Baryum, im trockenen Zustand dagegen ist es bei 100° noch beständig.

0,3050 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1790 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	34,34	34,50.

α-Aethyl-γ-oxybuttersaures Calcium wurde auf dieselbe Weise wie das Baryumsalz dargestellt. Es ist nicht hygroskopisch, in absolutem Alkohol sehr schwer, aber in Wasser leicht löslich. Dasselbe besitzt ein grofses Krystallisationsvermögen. Schon beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung

auf dem Wasserbad scheidet sich eine Krystallhaut ab und beim Erkalten erstarrt die ganze Lösung zu rosettenförmig gruppirten Krystallen.

Beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbad zersetzt es sich in geringer Menge, wie das Baryumsalz; in trockenem Zustand kann es ohne Zersetzung bis 100° erhitzt werden; über 100° tritt jedoch Zersetzung ein.

Entfernt man in dem Augenblick, wo die Krystallausscheidung beginnt, die Lösung des Salzes vom Wasserbad, so wird dieselbe durch blofses Umrühren mit dem Glasstab bald fest. Das so erhaltene Salz wurde auf Filtrirpapier gebracht und bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,2740 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 100° 0,0100 H_2O ab und lieferten 0,1200 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca	13,25	13,37.

Der Wassergehalt ist geringer als 1 Mol. auf 1 Mol. des Salzes.

	Berechnet für			Gefunden
	$(C_6H_{11}O_3)_2Ca$ + 1 Mol. H_2O	$(C_6H_{11}O_3)_2Ca$ + $^1/_2$ Mol. H_2O	3 $(C_6H_{11}O_3)_2Ca$ + 2 Mol. H_2O	
H_2O	5,62	2,89	3,82	3,65.

α-Aethyl-γ-oxybuttersaures Silber. — Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der concentrirten Lösung des Baryumsalzes als ein dicker weifser Niederschlag aus. Dieser wurde zuerst mittelst der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit, dann zwischen Filtrirpapier geprefst und aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde das Salz in feinen weifsen Nadeln erhalten, welche sich am Licht färben. Es ist in Wasser, besonders in heifsem, leicht löslich und zersetzt sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung etwas.

0,1096 g des bei 40 bis 50° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0496 Ag.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$	Gefunden
Ag	45,19	45,25.

Verhalten des α-Aethylbutyrolactons gegen Wasser. — Um zu sehen, ob dieses Lacton sich gegen Wasser ebenso verhält, wie das Butyrolacton, wurde ganz reines, bei 215° constant siedendes, vollkommen neutral reagirendes Lacton im Verhältnifs 1 : 15 in Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach acht Tagen reagirte die Lösung noch neutral. Es wurden andererseits 2 g Lacton in demselben Verhältnifs in Wasser gelöst und am Rückflufskühler gekocht. Nach 2 Stunden reagirte die Flüssigkeit sauer; jedoch war die Menge der gebildeten Säure nur gering, so dafs eine ganz kleine Menge von kohlensaurem Calcium zur Neutralisation genügte.

Bei einem anderen Versuch habe ich dieselbe Menge Lacton in dem 100 fachen Volumen Wasser gelöst und eben so lange gekocht, wie vorher; nach dem Neutralisiren wurde mehr Calciumsalz erhalten, als bei dem Verhältnifs 1 : 15.

Das Kochen der ersteren Lösung (1 : 15) wurde weiter fortgesetzt und je nach 5 bis 6 Stunden wurde die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand wieder mit Wasser gekocht. Nachdem dieses Verfahren sieben- bis achtmal wiederholt war, wurden alle Calciumsalzlösungen zusammengebracht und auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft, wobei etwa 0,4 g eines bräunlich gefärbten Salzes erhalten wurden. Dasselbe besafs ganz genau dieselben Eigenschaften, wie das α-äthyl-γ-oxybuttersaure Calcium, welches durch Kochen des Lactons mit Calciumhydroxyd gewonnen war. Es konnte leicht von der braunen Farbe durch Digeriren mit heifsem absolutem Alkohol befreit und durch Krystallisation aus Wasser rein erhalten werden.

0,2820 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0100 Wasser = 3,55 pC. und gaben 0,1250 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca	13,25	13,51.

Auch das Aethylbutyrolacton geht demnach bei längerem Kochen mit reinem Wasser, ähnlich wie das Butyrolacton, in die entsprechende γ-Oxysäure über, aber da die α-Aethyl-γ-Oxybuttersäure leichter in Lacton und Wasser zerfällt als die γ-Oxybuttersäure, stellt sich hier der Gleichgewichtszustand viel früher, schon nach der Umwandlung einer sehr geringen Menge von Lacton in Säure her. Sehr geringe Mengen von Salzsäure verhindern die Umwandlung des Lactons in die Säure beim Kochen mit Wasser vollständig, weil die Oxysäure beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure sich vollständig in das Lacton und Wasser spaltet.

2) Verhalten des Valerolactons und des Isocaprolactons gegen Wasser und Jodwasserstoff;

von *Moritz Rühlmann* und *Rud. Fittig.*

Das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Verhalten des Butyro- und Aethylbutyrolactons gegen siedendes Wasser war früher nur bei dem δ-Caprolacton beobachtet worden, und wir glaubten damals, dafs darin ein charakteristischer Unterschied der Deltalactone von den Gammalactonen bestehe. Die weitere Verfolgung des Gegenstandes hat uns indefs gezeigt, dafs auch die übrigen γ-Lactone der Fettkörperreihe ein gleiches Verhalten zeigen.

Eine Lösung von 6 g Valerolacton in der sechsfachen Menge Wasser reagirte nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch vollständig neutral, als sie aber nur eine halbe Stunde am Rückflufskühler gekocht war, zeigte sie deutlich saure Reaction. Es wurden darauf Lösungen

in dem obigen Verhältnifs verschieden lange am Rückflufskühler gekocht, dann erkalten gelassen, in der Kälte mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, das unveränderte Lacton durch Ausschütteln mit Aether entfernt, die Lösung auf dem Wasserbad verdunstet und das rückständige Calciumsalz nach dem Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht gewogen. So wurden aus je 6 g Lacton in 36 g Wasser erhalten:

nach	vierstündigem	Kochen	0,51 g Calciumsalz.
„	siebenstündigem	„	0,54 g „
„	elfstündigem	„	0,55 g „

Das Calciumsalz war oxyvaleriansaures Calcium. Nach dem Reinigen von etwas kohlensaurem Calcium durch Auflösen in absolutem Alkohol besafs es die charakteristischen Eigenschaften dieses Salzes und gab bei der Analyse Zahlen, die genau für die Formel $(C_5H_9O_3)_2Ca$ pafsten.

0,2625 g bei 100° getrocknet gaben 0,1293 SO_4Ca.

	Berechnet	Gefunden
Ca	14,59	14,48.

Der Rest des Salzes mit verdünnter Salzsäure erwärmt und dann mit Aether ausgeschüttelt gab an diesen ganz reines und völlig neutral reagirendes Valerolacton ab.

Die obigen Zahlen zeigen, dafs schon nach vierstündigem Kochen sehr nahezu die Grenze der Umwandlung erreicht ist und durch fortgesetztes Kochen die Menge der Oxysäure nicht mehr vergröfsert wird. Die gefundenen 0,55 g Calciumsalz entstehen aus 0,4 g Lacton. Bei der angewandten Verdünnung stellt sich demnach ein Gleichgewichtszustand zwischen Lacton und Oxysäure her, sobald 6,6 pC. des Lactons umgewandelt sind.

Unvollständiger noch ist die Umwandlung des Isocaprolactons in die entsprechende Oxysäure. Der Versuch wurde in anderer Absicht und deshalb auch in etwas anderer Weise ausgeführt, als beim Valerolacton. Es sollte eine gegebene Menge des Lactons vollständig in die Oxysäure übergeführt

werden. Zu dem Zweck wurden 6 g des reinen Lactons in 50 cbcm Wasser gelöst und die Lösung mehrere Stunden am Rückflufskühler gekocht, dann vollständig erkalten gelassen und mit kohlensaurem Calcium in der Kälte neutralisirt. Das unverändert gebliebene Lacton wurde darauf durch sehr oft wiederholtes Ausschütteln mit Aether möglichst vollständig wieder gewonnen und wieder mit der gleichen Menge Wasser gekocht und so fort. Die Menge des jedesmal gebildeten Calciumsalzes wurde wie bei dem Versuch mit dem Valerolacton bestimmt. So wurden erhalten :

nach dem	ersten	Erhitzen	(4 Stunden)	0,20 g	Calciumsalz.
„ „	zweiten	„	(6 Stunden)	0,12 g	„
„ „	dritten	„	(9 Stunden)	0,13 g	„
„ „	vierten	„	(7½ Stunden)	0,12 g	„
„ „	fünften	„	(7½ Stunden)	0,09 g	„
„ „	sechsten	„	(10 Stunden)	0,08 g	„

Hier wurde der Versuch unterbrochen. Es waren demnach im Ganzen durch 44 stündiges Erhitzen und fünfmaliges Trennen des unveränderten Lactons von der gebildeten Oxysäure nur 0,74 g Calciumsalz entstanden und demnach nur 0,56 g d. i. 9,3 pC. des angewandten Lactons in die Oxysäure umgewandelt worden.

Aus dem Calciumsalz haben wir durch Ansäuern mit Salzsäure, Aufkochen und Ausschütteln mit Aether wieder reines Isocaprolacton erhalten.

Wir haben weitere Versuche in dieser Richtung nicht ausgeführt, sondern uns nur noch durch qualitative Reactionen überzeugt, dafs auch andere Lactone, wie z. B. das normale Caprolacton, das gleiche Verhalten zeigen. Zu allgemeinen Schlufsfolgerungen reichen diese wenigen Versuche offenbar nicht aus, aber es scheint aus ihnen doch hervorzugehen, dafs die Beständigkeit der γ-Oxysäuren und damit auch die Fähigkeit der Lactone, sich beim Kochen mit Wasser in diese zu verwandeln, mit steigendem Kohlenstoffgehalt rasch

abnimmt. Auf den jedesmal eintretenden Gleichgewichtszustand zwischen Lacton und Oxysäure wird aber sehr wahrscheinlich auch die Quantität des vorhandenen Wassers von Einflufs sein.

Gegen Jodwasserstoffsäure von 1,67 spec. Gew. (Siedepunkt 127°) und rothen Phosphor verhält sich das Valerolacton beim Erhitzen am Rückflufskühler vollkommen indifferent; auch beim mehrstündigen Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150° und auf 180° hatte keine nachweisbare Einwirkung stattgefunden. Durch Ausschütteln mit Aether konnte nahezu die ganze angewandte Menge von Lacton wiedergewonnen werden. Erst als die Temperatur über 200° auf 220 bis 250° erhöht worden war, zeigte sich der Röhreninhalt wesentlich verändert, es hatte sich eine Oelschicht abgeschieden und die Röhren öffneten sich beim Anblasen mit starkem Druck. Die Oeltropfen verschwanden beim Verdünnen mit Wasser nicht, sie gingen bei der Destillation mit den Wasserdämpfen mit über und auch als das stark saure Destillat mit kohlensaurem Calcium neutralisirt wurde, lösten sie sich nicht, sondern konnten durch Abdestilliren leicht wieder gewonnen werden. Wir haben nicht genug von diesem öligen Product erhalten, um weitere Versuche damit auszuführen. Es ist ganz neutral, unlöslich in Wasser und etwas schwerer als dieses, demnach wohl kein Kohlenwasserstoff. Uebrigens ist dieser Körper nur ein Nebenproduct, als Hauptproduct der Einwirkung entsteht normale Valeriansäure, deren Calciumsalz beim Eindampfen des neutralisirten Destillats in sehr reichlicher Menge mit allen seinen so sehr charakteristischen Eigenschaften erhalten wurde.

0,2187 g des im Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0149 H_2O und gaben 0,114 SO_4Ca.

	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H_2O	6,92	6,81
Ca	15,39	15,33.

Dafs das Isocaprolacton sich gegen Jodwasserstoffsäure genau so verhält, wie das Valerolacton und neben einem neutralen öligen, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtigen Körper als Hauptproduct Isocapronsäure giebt, hat bereits Mielck bei seiner vor 10 Jahren auf Veranlassung des Einen von uns ausgeführten Untersuchung *) nachgewiesen, denn das, was wir damals für Brenzterebinsäure hielten, war ja, wie unsere späteren Versuche bewiesen haben, im Wesentlichen Isocaprolacton, und die kleine Menge von Brenzterebinsäure, welche etwa dem Lacton noch beigemengt war, ist unzweifelhaft durch die Jodwasserstoffsäure zunächst in das Lacton umgewandelt worden. Man weifs ja, mit welcher Leichtigkeit diese Umwandlung durch Halogenwasserstoffsäuren erfolgt.

3) Ueber das Verhalten des Cumarins, Cumarons und der Orthocumarsäure gegen Bromwasserstoff und Brom;

von *Gustav Ebert.*

(Nachträge zu den Abhandlungen diese Annalen **216**, 139 und 162.)

1) *Cumarin.*

Das Cumarin löst sich leicht und in grofser Menge in rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf. Leitet man in diese Lösung bei 0° nochmals Bromwasserstoffgas ein, so scheidet sich ein Brei von Krystallen ab, der sich jedoch bei Zimmertemperatur rasch wieder löst. Aus dieser klaren Lösung scheiden sich dann nach 24 stündigem Stehen grofse glänzende und vollkommen durchsichtige Krystalle ab, die augenscheinlich ein Bromwasserstoffadditionsproduct des Cumarins sind. Es ist aber unmöglich, diese Krystalle auch nur kurze Zeit aufzubewahren; sobald sie aus der Flüssigkeit

*) Diese Annalen **190**, 57.

herausgenommen sind, beginnen sie trübe zu werden und zerfallen unter beständiger Entwicklung von Bromwasserstoff zu einem weifsen Pulver, welches reines Cumarin ist. Der Schmelzpunkt der durch Abpressen rasch getrockneten Krystalle lag bei 42 bis 45°, also viel niedriger als der des Cumarins.

Eine ähnliche Unbeständigkeit zeigt das von Perkin dargestellte und genauer untersuchte Dibromid des Cumarins, wenn es mit Wasser am Rückflufskühler erwärmt wird. Es schmilzt dann zuerst unter dem Wasser zu einem farblosen Oel, nach einigen Minuten aber wird plötzlich eine grofse Menge von Brom frei, dessen Dämpfe den Kolben und Kühler tief roth färben. Bei fortgesetztem Erwärmen verschwindet das freie Brom wieder, ohne dafs wesentliche Mengen durch den Kühler entweichen. Nach etwa zweistündigem Kochen wurde der Kolbeninhalt unter Erneuerung des Wassers im Dampfstrom so lange destillirt, als sich mit den Wasserdämpfen noch wesentliche Mengen eines weifsen krystallinischen Körpers verflüchtigten. Die Destillate wurden von dem darin abgeschiedenen Körper durch Filtration getrennt und das klare nicht sauer reagirende Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs beim Abdestilliren eine sehr reichliche Menge von Cumarin, welches anfänglich noch mit einer kleinen Menge einer bromhaltigen Verbindung verunreinigt war, von dieser aber leicht durch wiederholtes Auskochen mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wassers getrennt werden konnte. Es wurden so bei verschiedenen Versuchen zwischen 50 und 70 pC. des in dem Dibromid enthaltenen Cumarins zurückgebildet.

Der bei der Reinigung des Cumarins zurückgebliebene, in Wasser wenig lösliche Körper wurde mit dem aus den Destillaten abfiltrirten vereinigt und wiederholt aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr

änderte. Er schmolz dann bei 150 bis 152° und hatte die Zusammensetzung des *Monobromcumarins*.

I. 0,2565 g bei 100° getrocknet gaben 0,4504 CO_2 und 0,0501 H_2O.
II. 0,2404 g gaben 0,2015 AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5BrO_2$	Gefunden
C	48,00	47,89
H	2,22	2,17
Br	35,76	35,67.

Von Perkin*) sind zwei verschiedene Bromcumarine dargestellt:

α-Bromcumarin aus Cumarin und Brom bei höherer Temperatur und aus Cumarindibromid mit Alkalien, Schmelzpunkt 110°, leicht löslich in Alkohol, giebt in alkoholisches Kali eingetragen Cumarilsäure und Bromkalium; und

β-Bromcumarin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des Bromsalicylaldehyds, Schmelzpunkt 160°, weniger löslich in Alkohol, wird durch wässeriges oder alkoholisches Kali nicht zersetzt.

Als ich meine Verbindung mit alkoholischem Kali behandelte, bildete sich eine aufserordentlich kleine Menge einer über 200° schmelzenden Säure, die Hauptmenge war aber ein neutraler Körper, der aus Alkohol in hübschen Nadeln krystallisirte und genau bei 160° schmolz.

Eine Brombestimmung ergab genau den Bromgehalt des Bromcumarins.

0,2147 g gaben 0,1791 AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5BrO_2$	Gefunden
Br	35,56	35,50.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs durch die Behandlung mit alkoholischem Kali nur eine geringe Verunreinigung (wahrscheinlich eine kleine Menge des gleich zu

*) J. chem. soc. 1870, 368 und 1871, 37.

beschreibenden Dibromcumarins), welche den Schmelzpunkt herabgedrückt hatte, beseitigt worden, das Bromcumarin aber unverändert geblieben war. Dieses ist augenscheinlich identisch mit dem β-Bromcumarin von Perkin, welches das Brom im Benzolrest enthält.

In der wässerigen Flüssigkeit, von welcher das Cumarin und Monobromcumarin mit Wasserdämpfen abdestillirt worden war, blieb noch eine ziemliche Menge eines weifsen festen Körpers suspendirt. Dieser wurde abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol und Ligroïn umkrystallisirt. Er bildete dann sehr feine Nadeln, die bei 179° schmolzen, und war ganz neutral.

Der Bromgehalt pafst für ein *Dibromcumarin.*

0,2994 g gaben 0,3655 AgBr.

	Berechnet für $C_9H_4Br_2O_2$	Gefunden
Br	52,63	52,34.

Mit alkoholischem Kali erwärmt gab dieses Dibromcumarin eine bromhaltige Säure, die bei 250 bis 251° schmolz und auch in ihren sonstigen Eigenschaften wie im Bromgehalt (gefunden 32,8, berechnet 33,2 pC.) mit Perkin's Bromcumarilsäure übereinstimmte. Danach aber ist das Dibromcumarin identisch mit dem α-Dibromcumarin von Perkin *), dessen Schmelzpunkt er etwas höher, bei 183°, fand, von dem er aber angiebt, dafs es nicht so constant, wie zu wünschen, schmelze, sondern häufig schon unter 183° zu schmelzen beginne.

Der chemische Vorgang bei der Zersetzung des Cumarindibromids ist hiernach völlig klar, dasselbe spaltet sich zunächst in Cumarin und freies Brom und letzteres wirkt dann substituirend auf das gebildete Cumarin und das noch vorhandene Dibromid, wobei es jedoch nur Wasserstoff im Benzol-

*) a. a. O.

rest ersetzt. So entsteht das β-Bromcumarin, $C_6H_3Br\langle{}^{O}_{C_2H_2}\rangle CO$, und aus dem gebromten Dibromid durch Bromwasserstoffabspaltung das α-Dibromcumarin, $C_6H_3Br\langle{}^{O}_{C_2HBr}\rangle CO$.

2) *Orthocumarsäure.*

Die Umwandlung des Cumarins in Orthocumarsäure mit wässeriger Kalilauge bei höherer Temperatur ist eine Operation, die besonders was die Ausbeute anbetrifft viel zu wünschen überläfst. Leicht und glatt erfolgt die Ueberführung auf folgende Weise :

Man löst 3,5 g Natrium in 60 bis 70 cbcm wasserfreiem Alkohol auf, fügt 10 g Cumarin hinzu und erhitzt auf einem Sandbad (Wasserbadtemperatur reicht nicht aus) am Rückflufskühler unter zeitweiligem Umschütteln 1 bis 1½ Stunden, dann wird mit Wasser verdünnt, der Alkohol verjagt und mit Salzsäure angesäuert. Es entsteht ein dicker Niederschlag, der abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und dann in der Kälte mit kohlensaurem Natrium gelöst wird. Aus der schwach trüben Flüssigkeit entfernt man dann kleine Mengen von unzersetzt gebliebenem Cumarin durch Ausschütteln mit Aether, fällt die Orthocumarsäure wieder mit Salzsäure und krystallisirt sie aus Wasser um. Man erhält sie dann in hübschen gefiederten, leicht zerbrechlichen Nadeln, die bei 208° schmelzen. Aus 10 g Cumarin erhielt ich auf diese Weise 9,2 g reiner Cumarsäure.

Die Orthocumarsäure ist unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und sehr schwer löslich in reinem Aether, dagegen leicht in Alkohol. Sie ist nicht flüchtig mit den Wasserdämpfen.

Umwandlung der Orthocumarsäure in Cumarin. — Wird Orthocumarsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasser-

stoffsäure übergossen, so löst sie sich bei häufigem Umschütteln langsam aber vollständig klar darin auf. Die Lösung scheidet nichts ab, giefst man sie aber nach 24stündigem Stehen in Wasser, so setzen sich bald Krystallblättchen von reinem Cumarin ab und aus der Lösung läfst sich durch Ausschütteln mit Aether noch mehr davon gewinnen. Die Umwandlung der Cumarsäure in Cumarin auf diese Weise ist eine vollständige. Ich erhielt bei einem quantitativen Versuch aus 1 g Orthocumarsäure 0,86 g Cumarin, während die theoretische Menge 0,9 g ist. Das so gewonnene Cumarin ist vollständig rein, es giebt an kohlensaures Natrium keine Spur von Orthocumarsäure mehr ab und schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren ganz constant bei 67 bis 68°.

Diese Reaction ist um so beachtenswerther, da die Rückverwandlung der Orthocumarsäure in Cumarin bis jetzt nur auf einem Wege, durch Erhitzen der Acetylcumarsäure auf hohe Temperatur gelungen ist. Es ist schwer, sich über die wasserentziehende Wirkung der Bromwasserstoffsäure in diesem Fall Rechenschaft zu geben, da wohl kaum anzunehmen ist, dafs das Phenolhydroxyl in der Cumarsäure vorübergehend gegen Brom ausgetauscht wird.

Sehr merkwürdig ist auch das Verhalten der Cumarsäure gegen Brom. Wird die Säure (1 Mol.), in Schwefelkohlenstoff suspendirt, mit Brom (1 Mol.), in Schwefelkohlenstoff gelöst, versetzt, so beobachtet man anfänglich gar keine Einwirkung, aber bei mehrtägigem Stehen in einem mit Glasstöpsel gut verschlossenen Gefäfs und häufigem Umschütteln verschwindet allmählich das freie Brom vollständig. Das Product der Einwirkung bleibt ungelöst und kann abfiltrirt und durch Auflösen in ganz reinem wasser- und alkoholfreiem Aether von unangegriffener Cumarsäure befreit werden. Wird die ätherische Lösung darauf mit Schwefelkohlenstoff versetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein weifser krystallinischer

Körper ab, der wenig beständig ist, bei circa 111° unter Zersetzung schmilzt und schon beim Liegen an der Luft beständig Bromwasserstoff abgiebt. Da es aus diesem Grund nicht möglich war, ihn in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, liefs ich ihn unter einer Glocke neben Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur so lange liegen, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff vollständig aufgehört hatte. Der Körper hatte jetzt seine Eigenschaften völlig geändert, er war in Aether und auch in kohlensaurem Natrium unlöslich geworden, krystallisirte aber aus Alkohol in kleinen glänzenden Nadeln, die bei 177° schmolzen und durch heifses alkoholisches Kali nicht verändert wurden.

0,2974 g gaben 0,3706 AgBr.

	Berechnet für $C_9H_4Br_2O_2$	Gefunden
Br	52,63	52,97.

Der Körper ist demnach ein *Dibromcumarin* und alle seine Eigenschaften stimmen vollkommen überein mit denen des β-Dibromcumarins, welches Perkin *) aus der Natriumverbindung des Dibromsalicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid erhielt.

Moleculargewicht der Cumarsäure. — Die eigenthümlichen, von Perkin und mir beobachteten Isomerieverhältnisse bei den Methyl- und Aethylcumarsäuren, die Umwandlung der Cumarsäure in Cumarin durch blofses Zusammenbringen mit Bromwasserstoff und die Unfähigkeit der Säure, mit Brom ein Additionsproduct zu geben, liefsen mich einen Moment vermuthen, dafs der Cumarsäure ein doppelt so hohes Moleculargewicht zukommen könne, als gewöhnlich angenommen wird. Um dies zu prüfen, stellte ich auf die bekannte Weise aus reiner Cumarsäure den bei 293° siedenden Methylcumarsäuremethyläther dar und benutzte diesen zu einer

*) J. chem. soc. 1871, 42.

Dampfdichtebestimmung im Bleibad nach V. Meyer. Bei zwei Versuchen wurde das spec. Gewicht = 6,78 und 6,25 gefunden, während die Formel $C_{11}H_{12}O_8$ 6,6 verlangt. Die Formel der Cumarsäure darf demnach nicht verdoppelt werden.

Cumaron.

Die weitere Beschäftigung mit diesem merkwürdigen Körper hat nicht viel Neues ergeben. Wasserstoff im status nascendi (Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung) wirkt nicht darauf ein. Mit rauchender Brom- oder Jodwasserstoffsäure liefert er feste amorphe Condensationsproducte, die auf keine Weise in einem zur Untersuchung geeigneten Zustand erhalten werden konnten. Ebenso verwandelt ein einziger Tropfen Schwefelsäure das Cumaron augenblicklich in eine feste röthlichweifse amorphe Masse.

Das früher beschriebene Cumarondibromid regenerirt beim Kochen mit Wasser eine sehr grofse Menge Cumaron und liefert daneben schlecht charakterisirte bromhaltige Körper. Glatter zersetzt es sich, wenn man es als Pulver in heifses alkoholisches Kali einträgt. Es scheidet sich dann unter heftiger Reaction sofort Bromkalium ab und wenn man nachher Wasser zufügt und destillirt, geht mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches beim Abkühlen rasch erstarrt und durch nochmaliges Destilliren mit Wasser leicht vollkommen rein erhalten wird. Dieser Körper ist *Monobromcumaron*, C_8H_5BrO.

I. 0,2118 g gaben 0,3844 CO_2 und 0,0501 H_2O.

II. 0,2287 g „ 0,2164 AgBr.

	Berechnet für C_8H_5BrO	Gefunden
C	48,73	49,03
H	2,54	2,58
Br	40,61	40,26.

Das Monobromcumaron ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser, in kohlensauren und

freien Alkalien. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln. Es schmilzt bei 36°, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und besitzt einen starken Geruch. Alkoholisches Kali ist bei Siedehitze noch ohne Einwirkung darauf, erst bei 200° findet Bildung von Bromkalium statt.

4) Ueber die Melilotsäure und deren Anhydrid;

von *Heinrich Hochstetter.*

Wenn man die Constitution des Cumarins durch die von Fittig zuerst aufgestellte Formel :

$$C_6H_4\langle{}^{O}_{CH=CH}\rangle CO$$

ausdrückt, so unterscheidet es sich von den anderen genauer untersuchten Lactonen, speciell von dem δ-Caprolacton, dadurch wesentlich, dafs bei ihm die Lactonbindung zwischen einem Phenolhydroxyl und dem Carboxyl stattgefunden hat, während bei den anderen Lactonen das bindende Sauerstoffatom in einen Kohlenwasserstoffrest der Sumpfgasreihe eingefügt ist. Auf den ersten Blick könnte man geneigt sein, darin die Ursache für die Verschiedenheit im Verhalten des Cumarins im Vergleich mit anderen Lactonen und speciell für seine so sehr auffallende Indifferenz gegen Basen zu suchen. Ich erinnere nur daran, dafs das Cumarin sich z. B. beim Kochen mit Barytwasser allerdings vollständig auflöst, aber dabei nicht in cumarsaures Salz übergeht, sondern schon durch Kohlensäure aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden wird. Gegen eine derartige Annahme sprechen nun freilich schon die Angaben von Zwenger über das chemische Verhalten des Anhydrids der Melilotsäure, welches als ein analog constituirtes δ-Lacton aufzufassen ist. Immerhin aber waren die Beziehungen zwischen der Melilotsäure und ihrem Anhydrid

von Zwenger nicht so genau erforscht, wie es jetzt zum Vergleich mit dem Verhalten anderer Lactone wünschenswerth erschien und andererseits hielten wir es, um Rückschlüsse auf das Cumarin machen zu können, für ganz besonders wichtig, zu untersuchen, ob in der That zwischen dem Cumarin und dem Melilotsäureanhydrid so nahe Beziehungen bestehen, wie die Formeln :

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} O \\ CH{=}CH \end{matrix} \right\rangle CO \quad \text{und} \quad C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} O \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix} \right\rangle CO$$

ausdrücken.

Von diesem Gesichtspunkt aus sind die folgenden Versuche ausgeführt.

Darstellung der Melilotsäure und ihres Anhydrids. Auf gepulvertes, mit Wasser übergossenes Cumarin liefs ich das 10 bis 15 fache der theoretischen Menge von vierprocentigem Natriumamalgam einwirken. Der Procefs verläuft, wie schon Zwenger angiebt, am besten bei einer Temperatur von 40 bis 60°. Nach Beendigung der Reaction wurde vom Quecksilber abgegossen, mit Schwefelsäure angesäuert und, ohne auf die milchige Abscheidung Rücksicht zu nehmen, das Ganze direct mit Aether ausgeschüttelt. Um etwaige Spuren von unzersetzt gebliebenem Cumarin sicher zu entfernen, wurde der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers in kaltem kohlensaurem Natrium gelöst, die alkalische Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, darauf wieder angesäuert und die abgeschiedene Säure in wenig Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliefs nach dem freiwilligen Verdunsten eine krystallinische Masse, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser in farblosen oder doch nur ganz schwach röthlich gefärbten Krystallen von rhombischem Habitus erhalten wurde. Den Schmelzpunkt der Säure fand ich bei 83°, ihre übrigen Eigenschaften stimmten mit denjenigen überein, welche Zwenger an der Melilotsäure be-

obachtete. In sehr schönen wasserhellen durchsichtigen Krystallen von dünn prismatischer Ausbildung erhielt ich die Säure durch Krystallisation aus heifsem Benzol; aber diese Krystalle nahmen beim Liegen an der Luft rasch ein verwittertes Aussehen an, so dafs es fast den Anschein hatte, als ob sie mit Benzol auskrystallisirt wären; sie hatten indefs den gleichen Schmelzpunkt, wie die aus Wasser erhaltenen Krystalle.

Um die Säure in ihr Anhydrid zu verwandeln, wurde sie für sich destillirt. Das Wasser läfst sich leicht zuerst mit nur wenig Anhydrid übertreiben, dann steigt das Thermometer rasch auf 272° und bei dieser Temperatur geht, ohne dafs eine weitere Zersetzung eintritt, die ganze Menge des Anhydrids glatt über. Dasselbe wurde, um sicher jede Spur von Wasser zu entfernen, noch einmal für sich destillirt. Es erstarrte beim Abkühlen rasch, schmolz bei 25° wieder und besafs im Uebrigen die von Zwenger angegebenen Eigenschaften.

Beziehungen zwischen der Melilotsäure und dem Melilotsäureanhydrid.

Nach den Versuchen von Wolff*) geht die δ-Oxycapronsäure schon beim Verweilen im Exsiccator theilweise in ihr Lacton über. Die Melilotsäure ist beständiger. Eine abgewogene Menge derselben zeigte nach zehntägigem Stehen über Schwefelsäure noch nicht die geringste Gewichtsabnahme.

Zur Prüfung, ob die Melilotsäure beim Erwärmen mit Wasser theilweise in ihr Anhydrid übergehe, wurden 1,5 g der ganz reinen Säure in 20 bis 25 cbcm Wasser gelöst und diese Lösung mehrere Stunden am Rückflufskühler gekocht. Nach dem Erkalten blieb die Flüssigkeit klar, aber als sie mit kohlensaurem Natrium bis zur stark alkalischen

*) Diese Annalen **216**, 137.

Reaction versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde, hinterliefs dieser nach dem Verdunsten eine kleine Menge des Anhydrids in Oeltropfen, die in Wasser nicht löslich waren, sich in Natronlauge aber leicht lösten und aus dieser Lösung leicht in Form von reiner Melilotsäure wieder abgeschieden werden konnten.

Das gleiche Resultat wurde erhalten, als statt des Wassers verdünnte Salzsäure (1 Th. concentrirte Säure und 3 Th. Wasser) angewandt wurde. Die Bildung des Anhydrids liefs sich auch hier mit Schärfe nachweisen, aber die Menge desselben war nicht wesentlich gröfser, als beim Kochen mit Wasser.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs auch umgekehrt die Umwandlung des Anhydrids in die Säure beim Kochen mit Wasser niemals eine vollständige sein kann. In der That zeigte uns ein Versuch, bei welchem das Anhydrid mit einem grofsen Ueberschufs von Wasser 12 Stunden lang am Rückflufskühler gekocht und die Flüssigkeit dann wie bei den vorigen Versuchen weiter behandelt wurde, dafs noch ein kleiner Theil des Anhydrids unverändert geblieben war.

Das reine Anhydrid verbindet sich übrigens nur sehr langsam mit Wasser. Als wir es mit einem grofsen Ueberschufs von Wasser unter sehr häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen liefsen, war nach 24 Stunden noch kaum eine saure Reaction der überstehenden Flüssigkeit wahrnehmbar, erst nach 30 Stunden trat sie deutlicher ein und selbst nach sechstägigem Stehen hatte das Volumen des unter dem Wasser befindlichen Anhydrids kaum abgenommen. Auch als das Anhydrid mit der 15 fachen Menge Wasser am Rückflufskühler eine halbe Stunde gekocht worden war, trübte sich die Flüssigkeit noch beim Erkalten stark milchig und durch Sättigen mit kohlensaurem Kalium liefs sich eine grofse Menge Anhydrid als Oelschicht abscheiden

Beim Uebergiefsen und Schütteln mit einer stark überschüssigen concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium geht das Anhydrid ebenfalls nur äufserst langsam in Lösung. Nach 24 stündigem Stehen war kaum eine Volumabnahme desselben wahrnehmbar. Um eine kleine Menge des Anhydrids ganz in Lösung zu bringen, war ein fünftägiges Stehen und sehr häufiges Durchschütteln erforderlich.

Das Verhalten des Anhydrids ist, wie man aus diesen Beobachtungen sieht, von dem des Cumarins durchaus verschieden, aber dem des δ-Lactons der Capronsäure aufserordentlich ähnlich, nur ist die Melilotsäure selbst etwas beständiger als die δ-Oxycapronsäure.

Umwandlung der Melilotsäure in ihr Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur. Die von Ebert gemachte Beobachtung (s. die vorstehende Abhandlung), dafs die Orthocumarsäure in Berührung mit Bromwasserstoffsäure glatt in Cumarin übergeht, veranlafste mich, den gleichen Versuch mit der Melilotsäure auszuführen. In bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure lösen sich bei häufigem Umschütteln ziemlich beträchtliche Mengen von Melilotsäure klar auf. Nach achtzehnstündigem Stehen hatte die Lösung noch Nichts abgeschieden. Sie wurde deshalb mit Chloroform, worin das Anhydrid leicht löslich ist, wiederholt ausgeschüttelt und die Chloroformlösung *bei gewöhnlicher Temperatur* verdunstet. Es blieb ein schwach bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches im Exsiccator neben Schwefelsäure und Kalihydrat von anhaftender Bromwasserstoffsäure befreit und darauf ohne weitere Reinigung analysirt wurde.

0,1934 g gaben 0,1543 CO_2 und 0,0987 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_8O_2$	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C	72,97	72,54	65,06
H	5,41	5,64	6,00.

Aber nicht nur die Analyse, sondern auch alle Eigenschaften dieses ohne jede Temperaturerhöhung aus der Melilotsäure entstandenen Körpers zeigten, dafs er das Anhydrid war. Die Menge desselben entsprach sehr annähernd der theoretischen.

G a b r i e l *) hat vor Kurzem die Orthobromhydrozimmtsäure dargestellt. Seine Angaben über die Bildung und Eigenschaften derselben machen es wenig wahrscheinlich, dafs bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Melilotsäure sich zuerst diese Säure bilde und dieselbe dann weiter in Bromwasserstoff und Melilotsäureanhydrid zerfalle. Es sind übrigens ja zahlreiche Fälle beobachtet worden, wo ein Reagens Umsetzungen bewirkt, ohne selbst an denselben theilzunehmen. Man hat diese Vorgänge durch die Annahme zu erklären versucht, dafs das betreffende Reagens nur eine Lockerung des Moleculs bewirkt, aber bevor die Einwirkung desselben stattfindet, eine andere Zersetzung eintritt. Möglicherweise gehört auch diese Anhydridbildung zu diesen merkwürdigen Erscheinungen. Durch die Tendenz des Bromwasserstoffs, die Hydroxylgruppe gegen Brom auszutauschen und Wasser zu bilden, wird diese Gruppe selbst soweit gelockert, dafs sie jetzt mit dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe sich als Wasser abspaltet.

Umwandlung des Melilotsäureanhydrids in Cumarin. Reines Melilotsäureanhydrid wurde in einem Proberöhrchen im Paraffinbad auf 170° erhitzt, dann mittelst eines langsamen Luftstroms Bromdampf (auf 1 Mol. des Anhydrids 1 Mol. Brom) hindurchgesaugt und während dessen die Temperatur des Bades auf 170 bis 200° gehalten. Das Brom wurde vollständig absorbirt, der Raum über dem Anhydrid blieb von Anfang bis zu Ende ungefärbt, aber es wurde sehr viel Brom-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2295.

wasserstoff frei. Das Product der Einwirkung war dunkelgefärbt, erstarrte beim Erkalten vollständig, besafs den charakteristischen Geruch des Cumarins und enthielt kein Brom, wenigstens gab eine Probe nach dem Kochen mit Sodalösung mit salpetersaurem Silber keine Reaction. In siedendem Wasser löste es sich mit Zurücklassung einer sehr kleinen Menge eines harzigen Körpers klar und farblos auf und aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten spiefsförmige, zu Bündeln gruppirte Krystalle ab, die mit Wasserdämpfen flüchtig waren und durch einmalige Destillation der Lösung absolut rein erhalten wurden. Sie schmolzen dann bei 67° und besafsen den Geruch und alle übrigen Eigenschaften des Cumarins. Um jeden Irrthum auszuschliefsen, habe ich sie auch noch analysirt.

0,1989 g gaben 0,5375 CO_2 und 0,0783 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_6O_2$	Gefunden
C	73,97	73,71
H	4,11	4,37.

Die Ausbeute an Cumarin war eine sehr gute und aufser der kleinen Menge des harzigen Körpers hatten sich keine Nebenproducte gebildet.

Diese glatte Umwandlung macht es aufserordentlich wahrscheinlich, dafs die beiden Körper wirklich in dem nahen, durch die obigen Formeln ausgedrückten Verhältnifs zu einander stehen. Das Brom wirkt wie bei allen aromatischen Verbindungen in der Wärme substituirend auf die Seitenkette des Melilotsäureanhydrids, aber die Verbindung $C_6H_4\left\langle{O \atop C_2H_3Br}\right\rangle CO$ zerfällt bei der hohen Temperatur, genau so wie die Hydrobromzimmtsäure und analoge Verbindungen, gleich weiter in Bromwasserstoff und Cumarin $C_6H_4\left\langle{O \atop C_2H_2}\right\rangle CO$.

Einwirkung von Brom auf Melilotsäureanhydrid in der Kälte. Ganz anders wirkt das Brom in der Kälte auf

das Anhydrid ein und es ist auf diese Weise nicht möglich zu dem Cumarindibromid zu gelangen. Setzt man zu der Lösung des Anhydrids in Schwefelkohlenstoff Brom (auf 1 Mol. Anhydrid 1 Mol. Brom), so verschwindet die Farbe desselben langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoff und gleichzeitig scheiden sich fast farblose Krystalle ab, von denen man durch freiwilliges Verdunstenlassen des Schwefelkohlenstoffs noch mehr erhält. Sie liefsen sich am besten aus Chloroform umkrystallisiren. So wurden schöne farblose dicke Prismen erhalten, die bei 106° schmolzen und ohne Veränderung auf 180° erhitzt werden konnten.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des *Monobrommelilotsäureanhydrids*, $C_9H_7BrO_2$.

0,2001 g gaben 0,1647 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	35,24	35,03.

Die grofse Beständigkeit dieser Verbindung — auch beim längeren Kochen mit Alkalien wird keine Spur von Brommetall gebildet — macht es unzweifelhaft, dafs die Substitution im Benzolrest stattgefunden hat und ihr die Formel :

$$C_6H_3Br\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup\end{matrix}CO$$

zukommt.

Das Brommelilotsäureanhydrid ist in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich. In seinem chemischen Verhalten zeigt es grofse Aehnlichkeit mit dem nicht gebromten Anhydrid. Von kaltem Wasser wird es nur äufserst langsam verändert, auch kalte Lösungen von kohlensauren Alkalien sind anfangs ohne alle Einwirkung darauf, erst bei langem Stehen löst es sich langsam darin auf. Von siedendem Wasser wird es bei längerem Kochen gröfstentheils, aber nicht vollständig in *Brommelilotsäure* verwandelt. Aus der zwölf Stunden am Rückflufskühler gekochten

Lösung von 4 g des gebromten Anhydrids in 30 g Wasser liefs sich beim nachherigen Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium und Ausschütteln der trüben Flüssigkeit mit Aether noch ein allerdings kleiner Theil des Anhydrids unverändert wieder gewinnen.

Die aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure gefällte *Brommelilotsäure* krystallisirt am schönsten aus Chloroform in rectangulären Tafeln, die prächtigen Demantglanz zeigen.

0,2204 g gaben 0,1672 AgBr.

	Berechnet für $C_9H_9BrO_3$	Gefunden
Br	32,65	32,30.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und in warmem Chloroform, schwer in Wasser. Sie schmilzt bei 141 bis 142° und geht dabei in das Anhydrid über.

Ich habe mich durch einen besonderen Versuch davon überzeugt, dafs auch die Brommelilotsäure bei längerem Kochen mit Wasser zu einem kleinen Theil in ihr Anhydrid übergeht.

5) Ueber die Constitution der Terebinsäure und Teraconsäure;

von *Bruno Frost.*

(Hierzu Tafel III.)

Die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren von Geisler*), Bredt**) und Roser***) ausgeführten Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dafs die Constitution der Terebinsäure und Teraconsäure durch die Formeln :

*) Diese Annalen **208**, 37.

) Daselbst **208, 55.

***) Daselbst **220**, 254.

$$\begin{array}{c}\begin{matrix} & & CO{-}OH \\ & & | \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{-}CH{-}CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad O{-\!\!-\!\!-}CO \end{array} \qquad \begin{array}{c}\begin{matrix} & & CO{-}OH \\ & & | \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C{-}CH_2 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CO{-}OH \end{array}$$

Terebinsäure — Teraconsäure

auszudrücken ist. Es war wünschenswerth, für diese Formeln neue und wo möglich directere Beweise, als die bisherigen, aufzufinden. Wir hofften diese Aufgabe durch ein genaueres Studium der ungesättigten Teraconsäure, besonders durch Ueberführung derselben in Verbindungen von bekannter Constitution zu lösen. Unsere Versuche in dieser Richtung hatten nicht den gewünschten Erfolg, wenn gleich die Ergebnisse derselben manche neue Beiträge zur Kenntnifs der beiden Säuren liefern. Wir wandten uns deshalb der Terebinsäure selbst wieder zu und erlangten bei dieser durch glatt verlaufende Spaltung die wichtigsten Anhaltspunkte zur Ableitung der Constitution dieser Säure und die beste Bestätigung der obigen Formeln.

Umwandlung der Terebinsäure in Teraconsäure. — Roser hat gefunden, dafs die Teraconsäure, welche Geisler in kleiner Menge durch Destillation der Terebinsäure erhielt, leicht durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf den Terebinsäureäther dargestellt werden kann. Ich kann seine Angaben vollständig bestätigen. Alle zu den folgenden Versuchen benutzte Teraconsäure ist auf diese Weise gewonnen worden. Zur vollständigen Reinigung wurde zunächst immer das charakteristische, in siedendem Wasser wenig lösliche Baryumsalz dargestellt. In den meisten Fällen wurde das durch Salzsäure aus dem ersten Einwirkungsproduct abgeschiedene Oel (der saure Teraconsäureäther nach Roser) direct mit Barytwasser verseift, das ausgeschiedene Baryumsalz in Salzsäure gelöst und die Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Abdestilliren des Aethers zurück-

bleibende Teraconsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollständig rein.

Teraconsäureäthyläther, $C_5H_8\langle{}^{CO-O-C_2H_5}_{CO-O-C_2H_5}$. — Die Lösung der Teraconsäure in absolutem Alkohol wurde mit Salzsäuregas gesättigt und dann aus dem Wasserbad der überschüssige Alkohol und die Salzsäure entfernt. Das zurückbleibende Oel wurde mit Sodalösung geschüttelt, in etwas Aether aufgenommen und nach dem Entwässern mit Chlorcalcium durch Destillation gereinigt. Es siedete constant bei 254 bis 255° (Quecksilber ganz im Dampf), war wasserhell, von brennendem Geschmack und erstarrte bei — 20° nicht.

0,2573 g gaben 0,5803 CO_2 und 0,1989 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4$	Gefunden
C	61,68	61,51
H	8,41	8,58.

Wasserstoff im status nascendi wirkt nicht auf die Teraconsäure ein. Ich habe sie wiederholt tagelang mit einem aufserordentlich grofsen Ueberschufs von Natriumamalgam behandelt, konnte aber jedesmal nachher die ganze Menge von Teraconsäure unverändert wiedergewinnen.

Nach Geisler geht die Teraconsäure in Berührung mit rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in Terebinsäure über. Dieselbe Umwandlung findet statt, wenn man sie mit gewöhnlicher käuflicher concentrirter Salzsäure einige Zeit am Rückflufskühler erhitzt. Beim nachherigen Verdunsten im Wasserbad bleibt ganz reine Terebinsäure zurück.

Ebenso wirkt Schwefelsäure. Erwärmt man die Teraconsäure einige Zeit mit einem Gemisch von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser (auf 1 g Teraconsäure wurden 10 cbcm Schwefelsäure und 10 cbcm Wasser angewandt) im Wasserbad, so bleibt die Flüssigkeit beim nachherigen Erkalten klar, fügt man aber das gleiche Volumen

Wasser hinzu, so krystallisirt nach kurzer Zeit reine Terebinsäure (Schmelzpunkt 174°) aus und auch in der Lösung ist keine Teraconsäure mehr enthalten, denn als ich die Schwefelsäure daraus durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser entfernt hatte und das Filtrat vom schwefelsauren Baryum verdunstete, blieb nur Terebinsäure zurück.

Die Umwandlung der Teraconsäure in Terebinsäure erfolgt in beiden Fällen quantitativ und ohne Bildung von Nebenproducten.

Verhalten der Teraconsäure gegen Brom und Chlor. — Es ist mir nicht gelungen, ein Bromadditionsproduct der Teraconsäure oder des Teraconsäureäthyläthers darzustellen. Wenn man die fein gepulverte Säure in Schwefelkohlenstoff suspendirt und die berechnete Menge Brom hinzusetzt, so findet anfangs gar keine Einwirkung statt, nach mehreren Stunden tritt eine schwache Entwicklung von Bromwasserstoff ein, aber die Farbe der Lösung ändert sich auch bei sehr langem Stehen nicht merklich. Als schliefslich der Schwefelkohlenstoff abfiltrirt wurde, zeigte sich, dafs so gut wie Nichts in Lösung gegangen war und das Ungelöste bestand aus unveränderter Teraconsäure, der nur eine sehr kleine Menge einer bromhaltigen Substanz beigemengt war. Auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Teraconsäureäthyläther wirkt Brom unter Entwicklung von viel Bromwasserstoff und Bildung eines flüssigen Körpers ein, der nicht rein erhalten werden konnte. Der Bromgehalt desselben war, trotzdem auf 1 Mol. des Aethers 1 Mol. Brom angewandt war, beträchtlich niedriger als der des Monobromsubstitutionsproducts. Leicht und glatt dagegen erfolgt die Einwirkung des Broms bei Gegenwart von Wasser. Gepulverte Teraconsäure wurde mit ungefähr 2 Th. Wasser übergossen und darauf in kleinen Portionen die theoretische Menge Brom (1 Mol. auf 1 Mol. Säure) hinzugesetzt. Die Färbung der Flüssigkeit verschwand beim Schütteln jedes-

mal ziemlich rasch und schliefslich erstarrte das Ganze zu einem dicken Krystallbrei. Dieser wurde abgesaugt, auf Fliefs-papier getrocknet und durch Krystallisation aus Aether gereinigt. Die abgesaugte Mutterlauge lieferte, als sie im Exsiccator neben Schwefelsäure und Kalihydrat der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, noch Krystalle von derselben Verbindung, die in gleicher Weise gereinigt wurden.

Die neue Verbindung krystallisirt aus Aether in grofsen farblosen glänzenden Krystallen, die bei 151° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. In Aether ist sie ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich. Von siedendem Wasser wird sie zersetzt.

Die gleiche Verbindung erhält man bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Teraconsäure in wasserfreiem Aether, jedoch erfolgt die Bildung langsamer und man mufs mehrere Stunden stehen lassen, bevor die Farbe des Broms verschwunden ist.

Die Analyse ergab die Formel $C_7H_9BrO_4$.

I. 0,2154 g gaben 0,2781 CO_2 und 0,077 H_2O.

II. 0,226 g mit Natriumamalgam zersetzt gaben 0,076 AgBr.

III. 0,1996 g gaben 0,1575 AgBr.

	Berechnet für $C_7H_9BrO_4$	Gefunden I.	II.	III.
C	35,44	35,20	—	—
H	3,79	3,99	—	—
Br	33,75	—	33,49	33,56.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi (Natriumamalgam und Wasser) tauscht die Verbindung leicht das Brom gegen Wasserstoff aus und geht glatt und quantitativ in Terebinsäure über. Daraus folgt, dafs sie kein Substitutionsproduct der Teraconsäure, sondern *Monobromterebinsäure* ist. Sehr wahrscheinlich verläuft demnach die Einwirkung des Broms in der Weise, dafs sich zunächst an das Molecul der Teraconsäure zwei Atome Brom anlagern, dann aber

sofort Bromwasserstoffabspaltung und Lactonbindung eintritt. Der Procefs erscheint dann vollständig analog dem Uebergang der Teraconsäure in Terebinsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure.

In gleicher Weise wie Brom wirkt Chlor. Wird in Teraconsäure, die mit wenig Wasser übergossen ist, unter Abkühlung Chlor eingeleitet, so scheiden sich nach kurzer Zeit Krystalle ab und wenn nicht zu viel Wasser angewandt wurde, gesteht das Ganze schliefslich zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft wurde die Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt und so in gut ausgebildeten farblosen und völlig wasserhellen Krystallen erhalten.

0,1801 g gaben mit Natriumamalgam zersetzt 0,1316 AgCl.

	Berechnet für $C_7H_9ClO_4$	Gefunden
Cl	18,44	18,04.

Die Verbindung ist demnach *Chlorterebinsäure.*

Herr Dr. Liweh hatte die Freundlichkeit, die Chlorterebinsäure krystallographisch zu untersuchen und mir darüber Folgendes mitzutheilen :

Krystallsystem : rhombisch;

$$a : b : c = 0{,}9827 : 1 : 0{,}7137.$$

Beobachtete Formen :

$$a = \infty \bar{P} \infty\ (100);\ b = \infty \breve{P} \infty\ (010);\ o = P\ (111);$$
$$p = \infty P\ (110).$$

Die Krystalle sind prismatisch durch Vorwalten der beiden Pinakoïde a und b (Fig. 1) und bei Fehlen von ∞P oft scheinbar quadratisch, weil der Winkel zwischen (111) und $(1\bar{1}1)$ nahezu gleich ist dem von (111) zu $(\bar{1}11)$. Zuweilen zeigen die Krystalle eigenthümliche Wachsthumserscheinungen, indem sie, wie in Figur 2 die rechten Pyramidenflächen links und die linken rechts zeigen, wodurch an jedem Ende ein einspringender Winkel erzeugt wird. Bei solchen Krystallen

ist die Kante zwischen a und b meist durch das Prisma p abgestumpft.

	Gemessen :	Berechnet :
111 : 1$\bar{1}$1 =	59°47′	60°4′
111 : $\bar{1}$11 =	*61°10′	—
111 : 010 =	*59°58′	—
111 : 100 =	59°17′	59°24′
010 : 110 =	45°54′	45°30′
111 : 110 =	—	45°31′.

Die erste Mittellinie ist senkrecht zu 0 P. Eine Axenplatte parallel 0 P ergab folgende Werthe für den optischen Axenwinkel in Oel :

42°48′ für Na,
43°19′ „ Li,
42°17′ „ Th.

Da nur ein Krystall von der ersten Ausbildung (Fig. 1) mit schlechten Endflächen zur optischen Untersuchung verwendet werden konnte und ein Axenaustritt weder in Luft noch in Oel auf den Flächen a und b beobachtet wurde, so liefs sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob a oder b die optische Axenebene sei.

Die Chlorterebinsäure schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Von siedendem Wasser wird sie leicht in Salzsäure und Terebilensäure zersetzt. Sie ist verschieden von derjenigen Chlorterebinsäure, welche Carleton Williams*) und später Roser**) durch Behandeln der Terebinsäure mit Phosphorchlorid erhielten und welche von Roser als α-Chlorterebinsäure bezeichnet ist. Aufser durch ihren viel niedrigeren Schmelzpunkt — die α-Chlorterebinsäure schmilzt erst bei 191° — unterscheidet sie sich wesentlich von dieser Säure durch die Leichtigkeit, mit welcher sie von Wasser zersetzt wird. Man

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1097.

**) Diese Annalen 220, 259.

braucht sie mit verhältnifsmäfsig wenig Wasser nur zweimal auf dem Wasserbad einzudampfen, um sie vollständig in Terebilensäure und Chlorwasserstoff zu spalten. Roser hat aber in der Mutterlauge von der α-Chlorterebinsäure neben Terebilensäure noch eine zweite gut krystallisirende Chlorterebinsäure aufgefunden, welche nach ihm zwischen 160 und 170° schmilzt. Es ist wahrscheinlich, dafs meine Säure mit dieser β-Säure identisch ist und dafs die Terebilensäure, welche Roser in der Mutterlauge auffand, nicht, wie er glaubt, aus der α-, sondern aus dieser β-Säure beim Eindampfen der Lösung entstanden war. Ihre Bildung wäre sonst unverständlich, da nach Roser's Angaben die α-Säure sich erst beim Erhitzen mit Wasser in Röhren auf 130 bis 140° zersetzt.

Terebilensäure, $C_7H_8O_4$. — Die Bromterebinsäure und die Chlorterebinsäure spalten beim Kochen mit Wasser am Rückflufskühler oder beim Verdampfen ihrer Lösung Brom- resp. Chlorwasserstoff ab und gehen quantitativ in diese von Roser untersuchte Säure über.

0,1984 g der aus Bromterebinsäure erhaltenen Säure gaben 0,3901 CO_2 und 0,0935 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_8O_4$	Gefunden
C	53,84	53,63
H	5,13	5,29.

Die Terebilensäure tritt in zwei verschiedenen Formen auf. Die ätherische Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten lange Prismen ab, deren Schmelzpunkt bei 168° lag. Aus Wasser krystallisirt sie in ähnlichen, aber weniger langen, sternförmig gruppirten Prismen, welche schon in der Flüssigkeit matt und porcellanartig aussehen und gleichfalls bei 168° schmelzen. Diese Krystalle waren nicht mefsbar. Aus alkoholischer Lösung und ebenso aus einer Lösung in conc. Bromwasserstoffsäure wurden glänzende durchsichtige, schon bei 162 bis 163° schmelzende Krystalle erhalten, über welche

Herr Dr. Liweh die Güte hatte, mir Folgendes mitzutheilen: (vgl. die Fig. 3 bis 8, Taf. III.)

Krystallsystem rhombisch:

$$a : b : c = 0{,}8093 . 1 : 0{,}8576.$$

Beobachtete Formen:

1) an Krystallen aus alkoholischer Lösung:

$m = \infty P\ (110)$, $O = \breve{P}\infty\ (011)$, $c = 0P\ (001)$ und $b = \infty\breve{P}\infty\ (010)$;

2) an Krystallen aus bromwasserstoffsaurer Lösung:

$m = \infty P\ (110)$, $r = \bar{P}\infty\ (101)$ und $o = \breve{P}\infty\ (011)$.

Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen fast wasserhellen sind weniger zur Messung geeignet, als die gelblichen Krystalle, welche aus bromwasserstoffsaurer Lösung auskrystallisirten. Die ersteren sind entweder prismatisch durch Vorwalten von ∞P (Fig. 3) und dann meist nur ∞P und $\breve{P}\infty$ zeigend, zuweilen auch $0P$ (Fig. 4), oder sie sind tafelförmig nach $0P$ (Fig. 5), seltener auch nach $\infty\breve{P}\infty$ (Fig. 6) und im letzteren Fall von $\infty\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, ∞P und $0P$ begrenzt.

Während $\bar{P}\infty$ an keinem Krystall aus alkoholischer Lösung beobachtet ist, fehlt es nie an solchen aus bromwasserstoffsaurer. Die letzteren sind entweder nach der Makrodiagonale verlängert (Fig. 7), oder prismatisch durch Vorwalten von ∞P (Fig. 8).

	Gemessen:	Berechnet:
$101 : \bar{1}01 =$	*93°20′	—
$110 : 1\bar{1}0 =$	*77°58′	—
$011 : 0\bar{1}1 =$	81°28′	81°14′
$011 : 110 =$	65°58′	65°49′
$101 : 110 =$	55°34′	55°40′.

Die Ebene der optischen Axen ist c. Die letztern treten nahezu senkrecht zu der Prismenfläche aus; der spitze Axenwinkel beträgt demnach circa 78°, der stumpfe circa 102°.

Die Terebilensäure ist in Aether, Alkohol und siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich, in Schwefel-

kohlenstoff fast unlöslich. Mit Brom und mit Bromwasserstoffsäure verbindet sie sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen. Beim Behandeln mit Natriumamalgam dagegen nimmt sie leicht zwei Wasserstoffatome auf und geht glatt in Terebinsäure über. Die so erhaltene Säure schmolz bei 174° und besafs alle Eigenschaften der Terebinsäure, so dafs ich eine Analyse für überflüssig hielt.

Ueber das Verhalten der Terebilensäure beim Erhitzen hat schon Roser einige kurze Angaben gemacht, die ich vollständig bestätigen kann. Bei nur einmaliger Destillation geht die gröfste Menge der Säure unverändert über und nur ein kleiner Theil spaltet sich in Kohlensäure und ein flüssiges neutrales Lacton. Um etwas mehr von diesem Zersetzungsproduct zu erhalten habe ich zuerst die Säure mehrmals von einer Destillirkugel in die andere überdestillirt, da aber auch hierbei die Ausbeute gering und bei jeder Destillation ein kohliger Rückstand blieb, wurde bei einem zweiten Versuch die Säure zunächst in einer Destillirkugel, deren Ansatzrohr schräg nach oben gerichtet war, in einem Paraffinbad längere Zeit auf 250 bis 270° erhitzt. Die Zersetzung der Säure unter langsamer Kohlensäureentwicklung begann bei 250 bis 255°, sie blieb aber auch bei diesem Verfahren eine unvollständige und es entstanden ebenfalls Nebenproducte, die später verkohlten. Schliefslich wurde abdestillirt, das Destillat mit etwas Wasser versetzt und kohlensaures Kalium bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt. Sobald alle Säure neutralisirt war, nahm die Flüssigkeit eine violette Färbung an und auf der Oberfläche sammelte sich das Lacton als schwach röthlich gefärbte Oelschicht. Es wurde in wenig Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kalium entwässert, der Aether verflüchtigt und der Rückstand für sich destillirt. Nahezu die ganze Menge ging bei 207 bis 208° als eine farblose wasserhelle Flüssigkeit über, die beim

Abkühlen zu einer weifsen Krystallmasse erstarrte und bei + 8° wieder schmolz.

Die Analyse ergab die Formel $C_6H_8O_2$.

0,3082 g gaben 0,7233 CO_2 und 0,2025 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	64,28	64,02
H	7,14	7,3.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs dieses Lacton identisch ist mit dem *Terelacton*, welches Geisler *) aus der Dibromcapronsäure mit kohlensaurem Natrium erhielt. Es löst sich, wie dieses, in ungefähr dem vierfachen Volumen Wasser auf, wird aus dieser Lösung durch kohlensaures Kalium sofort wieder abgeschieden und giebt beim Kochen mit Barytwasser ein Baryumsalz, welches schon beim Eindampfen auf dem Wasserbad kohlensaures Baryum abscheidet.

Spaltung der Terebinsäure in Bernsteinsäure und Aceton.

Roser **) hat einigemal bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf den Terebinsäureäther an Stelle von Teraconsäure Bernsteinsäure erhalten, bei einer ganzen Reihe von Versuchen konnte er diese aber nicht wieder erhalten und hat deshalb den Gegenstand nicht weiter verfolgt. Mir ist es niemals gelungen, bei der Bereitung der Teraconsäure mit Natriumäthylat auch nur eine Spur von Bernsteinsäure zu erhalten, aber da Prof. Fittig die von Roser gewonnene Säure selbst unter Händen gehabt und ihre Identität mit der Bernsteinsäure erkannt hatte, so mufste es Bedingungen geben, unter welchen eine solche, für die Erforschung der Constitution so aufserordentlich wichtige Spaltung der Terebinsäure stattfindet. Ich habe eine grofse Anzahl von Versuchen in dieser Richtung angestellt, von denen die meisten negative Resultate ergaben

*) Diese Annalen **208**, 49.

) Daselbst **208, 53 Anmerkung und **220**, 254 Anmerkung.

und die hier alle zu beschreiben überflüssig sein dürfte. Erst als ich die Terebinsäure mit ganz concentrirter alkoholischer Kalilösung mehrere Tage am Rückflufskühler erhitzte, erhielt ich eine, wenngleich kleine Menge von Bernsteinsäure, aus 3 g Terebinsäure etwa 0.2 g Bernsteinsäure; aber da ein grofser Theil der Terebinsäure unverändert geblieben und aufserdem braune schmierige Zersetzungsproducte entstanden waren, machte schon der Nachweis der Bernsteinsäure grofse Mühe und es war nicht daran zu denken, dafs es auf diese Weise gelingen würde, Aufschlufs über den Verlauf der Reaction und die Natur der anderen Spaltungsproducte zu erhalten.

In einfachster und vollständig glatter Weise erreichte ich diesen Zweck aber, als ich die Terebinsäure mit einem grofsen Ueberschufs einer siedend heifs gesättigten Lösung von Barythydrat in zugeschmolzenen Röhren 10 bis 20 Stunden lang auf 150 bis 170° erhitzte. Die inneren Röhrenwände überzogen sich dabei mit einer dicken weifsen Schicht eines unlöslichen Salzes. Als die Röhren geöffnet und der Inhalt destillirt wurde, ging mit den ersten Wasserdämpfen ein sehr flüchtiger Körper über, der aus dem Destillat mit kohlensaurem Kalium als Oelschicht abgeschieden, entwässert und für sich destillirt wurde. Er siedete ganz constant bei 56°, besafs den charakteristischen Geruch des gewöhnlichen Acetons und verband sich unter Freiwerden von Wärme mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallinischen Verbindung. An der Identität dieses Körpers mit Aceton konnte danach kein Zweifel mehr obwalten. Aus 12 g Terebinsäure erhielt ich so 2,6 g ganz reines Aceton.

Die Salzkrusten, die sich im Innern der Röhren angesetzt hatten, erwiesen sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von bernsteinsaurem und kieselsaurem Baryum. Sie wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbad zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol extrahirt.

Beim Verdunsten der Lösung setzten sich grofse Krystalle von reiner Bernsteinsäure ab, die bei 184° schmolzen und alle Reactionen der Bernsteinsäure gaben.

0,2007 g der so erhaltenen Säure gaben 0,2985 CO_2 und 0,0945 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6O_4$	Gefunden
C	40,67	40,55
H	5,08	5,23.

Die Untersuchung des flüssigen Röhreninhalts, von welchem das Aceton abdestillirt war, zeigte, dafs keine unzersetzte Terebinsäure mehr vorhanden war.

Die Terebinsäure spaltet sich demnach beim Erhitzen mit Barythydrat vollständig glatt und ohne Bildung secundärer Producte in Bernsteinsäure und Aceton :

$$C_7H_{10}O_4 + H_2O = C_4H_6O_4 + C_3H_6O.$$

Diese Spaltung ist nur verständlich, wenn man annimmt, dafs die Terebinsäure nach der Formel :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\;\; CO\text{-}OH \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!C\text{-}CH\text{-}CH_2 \\ \qquad\;\; | \qquad\quad | \\ \qquad\; O \text{———} CO \end{array}$$

constituirt ist :

$$\begin{array}{l} \qquad\quad COOH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!C\text{-}CH\text{-}CH_2 + H_2O = {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!C + CH_2\text{-}CH_2 \quad , \\ \qquad\; | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad | \\ \qquad O \text{——} CO \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; O \qquad\qquad\; CO\text{-}OH \end{array}$$

während bei jeder anderen Constitution tiefgreifende Umlagerungen im Molecul angenommen werden müssen. Für die Teraconsäure ergiebt sich dann als wahrscheinlichster Ausdruck der Constitution die Formel :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\; CO\text{-}OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!C{=}C\text{-}CH_2 \quad . \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad CO\text{-}OH \end{array}$$

Die andere mögliche Formel :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\; CO\text{-}OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ {CH_3 \atop CH_2}\!\!>\!C\text{-}CH\text{-}CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad CO\text{-}OH \end{array}$$

erklärt die von uns beobachteten Thatsachen nicht, oder wenigstens bei weitem nicht so einfach.

Ihre Umwandlung in Terebinsäure und Brom- (resp. Chlor-) terebinsäure erfolgt wahrscheinlich unter intermediärer Bildung sehr unbeständiger Additionsproducte :

$$\begin{matrix} & & \text{CO-OH} & & & & \text{COOH} & \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \!\!>\! \text{CBr-}\overset{\text{CO-OH}}{\underset{}{\text{CH}}}\text{-}\underset{\text{COOH}}{\text{CH}_2} = \begin{matrix}\text{CH}_3\\ \text{CH}_3\end{matrix}\!\!>\!\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{-}\overset{\text{COOH}}{\text{CH}}\text{-}\underset{\text{CO}}{\text{CH}_2} + \text{HBr},$$

$$\begin{matrix}\text{CH}_3\\ \text{CH}_3\end{matrix}\!\!>\!\text{CBr-}\overset{\text{CO-OH}}{\text{CBr}}\text{-}\underset{\text{CO-OH}}{\text{CH}_2} = \begin{matrix}\text{CH}_3\\ \text{CH}_3\end{matrix}\!\!>\!\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{-}\overset{\text{CO-OH}}{\text{CBr}}\text{-}\underset{\text{CO}}{\text{CH}_2} + \text{HBr}.$$

(in den Lactonformeln sind O und CO verbunden: O——CO)

Das sind die so oft beobachteten Reactionen, welche bei der Bildung der Lactone aus den gebromten Säuren stattfinden. Für die Terebilensäure ergiebt sich danach die Formel :

$$\begin{matrix}\text{CH}_3\\ \text{CH}_3\end{matrix}\!\!>\!\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{-}\overset{\text{CO-OH}}{\text{C}}\text{=}\underset{\text{CO}}{\text{CH}} ,$$

welche den leicht und glatt verlaufenden Uebergang der Säure in Terebinsäure genügend erklärt, während man für die Unfähigkeit der Säure, mit Brom und Bromwasserstoff Additionsproducte zu liefern, einstweilen den Grund nicht klar einsieht.

Roser kommt hinsichtlich der Constitution der Terebilensäure zu derselben Formel. Er nimmt indefs für die von Williams und ihm dargestellte sehr beständige α-Chlorterebinsäure eine Formel an, welche der obigen für die Bromterebinsäure entspricht. Nach unseren Untersuchungen dürfte diese Roser'sche Formel wohl durch die ähnliche :

$$\begin{matrix}\text{CH}_3\\ \text{CH}_3\end{matrix}\!\!>\!\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{-}\overset{\text{CO-OH}}{\text{CH}}\text{-}\underset{\text{CO}}{\text{CHCl}}$$

zu ersetzen sein.

Fortsetzung folgt.

Geschlossen am 19. November 1884.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Chlorterebinsäure
aus alkoholischer Lösung

Fig. 1.

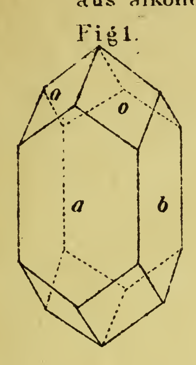
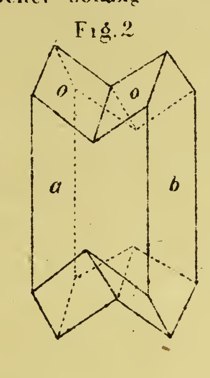


Fig. 2



Fittig, R. u. Frost, Br.,
über die
Constitation der
Terebinsäure u.
Teraconsäure.

Terebilensäure
3-6 aus alkoholischer
7 u. 8 aus bromwasserstoffsaurer Lösung.

Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

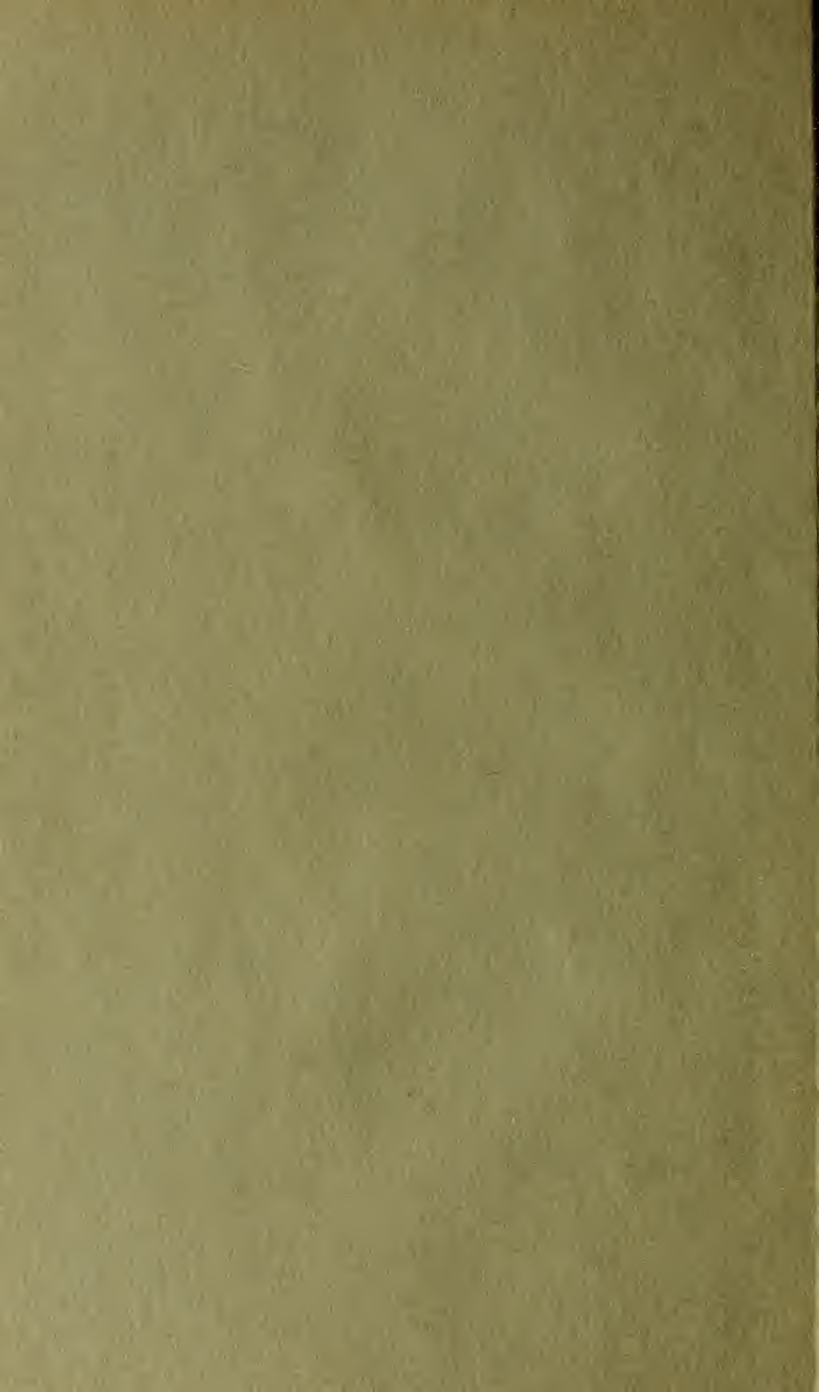
Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

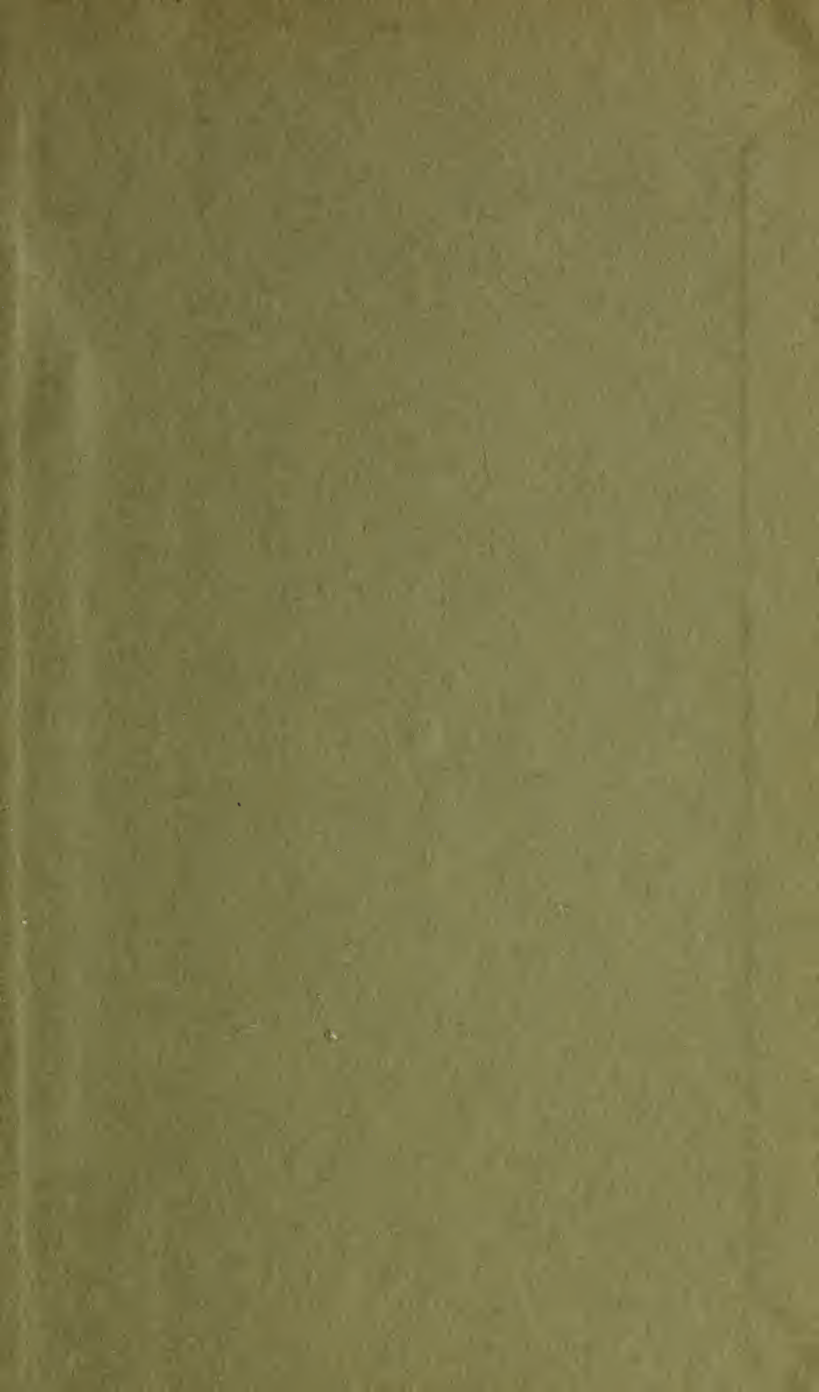


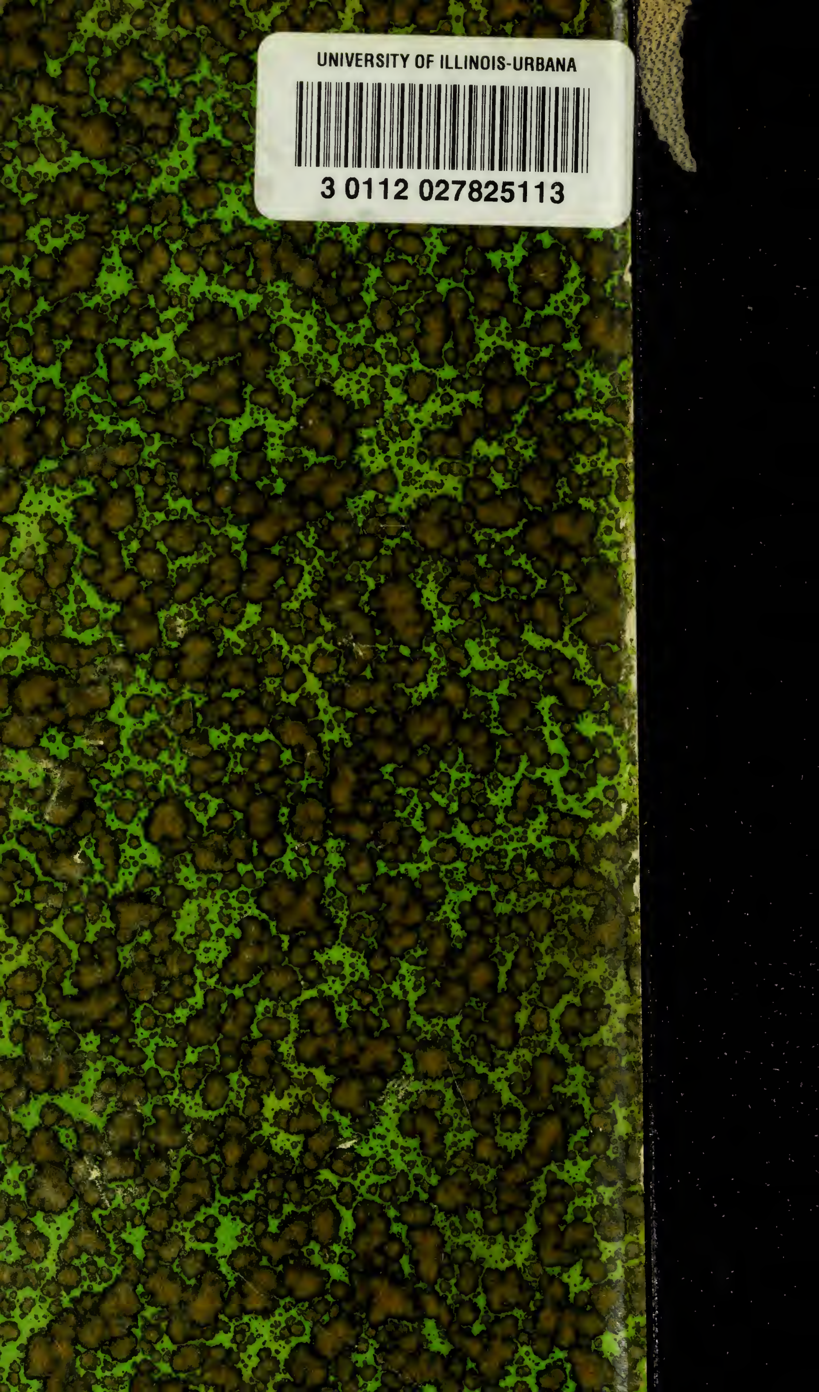











UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 027825113